Spain
Ministerio de marina
Dirección general de pesca
Instituto español de oceanografía
Memorias · No. 3

Trabajos de Oceanografía

dirigidos por el doctor

Odón de Buen

Catedrático de la Universidad de Madrid, Director del Instituto Español de Oceanografía

70,386

Campañas del «Balboa» por el Mediterráneo

en 1914 y 1915

Investigaciones Químicas

por

D. Jaime Ferrer Hernández

Catedrático de Química en la Facultad de Ciencias de Sevilla.
Agregado al Instituto español de Oceanografía.

MADRID
1916

Campañas del «Balboa» por el Mediterráneo

en 1914 y 1915

INVESTIGACIONES QUÍMICAS

JUN 4 - 1928

TRABAJOS DE OCEANOGRAFÍA Y BIOLOGÍA MARINA
dirigidos por el Profesor Odón de Buen.

Campañas del «Balboa» por el Mediterráneo
en 1914 y 1915

Investigaciones Químicas

por

D. Jaime Ferrer Hernández

Catedrático de Química en la Facultad de Ciencias de Sevilla.
Agregado al Instituto español de Oceanografía.

MADRID
1916

Introducción

Las investigaciones químicas realizadas en las campañas oceanográficas, que el Instituto Español de Oceanografía organizó durante los años 1914 y 1915, se refieren, principalmente, a la determinación de Cloro y Oxígeno.

El procedimiento seguido para la determinación del Cloro ha sido ya descrito por los señores de Buen (R. y F.) en diversas publicaciones (1); aquí solamente trataré con cierto detalle algunos puntos sobre los que creo interesante insistir para fijar claramente los fundamentos de cuantas operaciones se realizan en dicha determinación.

La determinación del Oxígeno será expuesta con más detalle.

---

(1) Rafael de Buen.—*El Museo Oceanográfico de Mónaco y los trabajos en él realizados en 1910.—Anales.—Junta ampliación de estudios.* Tomo V, Memoria 5.ª

Fernando de Buen.—*Observaciones oceanográficas en la costa de San Sebastián (Junio a Septiembre de 1915), Boletín de la Real Sociedad Geográfica.* Tomo XIII, núm. 3, Marzo 1916.

Determinación de la Salinidad

Se denomina Salinidad el peso total de sales que contiene *1.000 grs.* de agua del mar. Se designa por S.

La determinación directa de este dato es operación delicada y que exige bastante tiempo; el número de análisis a efectuar es en ocasiones considerable y siempre numeroso; se recurre, pues, a procedimientos indirectos más sencillos y rápidos. De los diferentes propuestos, el oficialmente aceptado, consiste en la determinación volumétrica del Cloro-ion; el resultado referido a *1.000 grs.* de agua, se representa por Cl. En las aguas del mar, la relación que hay entre S y Cl, es:

$$S = 0{,}03 + 1{,}805\ Cl.$$

Los diversos valores que toma esta función, para valores de Cl comprendidos entre 1 y 23, están calculados y reunidos en las *Tablas Hidrográficas* de M. Knudsen.

La determinación del Cloro-ion se verifica por el procedimiento corriente de precipitación con el nitrato de plata, tomando como indicador el cromato potásico.

En los laboratorios de Oceanografía se usan en estas determinaciones las pipetas y buretas Knudsen, cuya descripción puede verse en el trabajo de R. de Buen citado.

Las pipetas son de 15 c. c. a 15°; las buretas están graduadas a la misma temperatura. Estas están divididas en 0,05 c. c. y la graduación empieza en los 32 c. c. Los números grabados en la escala no indican el volumen entre el 0 y una de las divisiones, sino la mitad de dicho volumen; el primer número es 16, mitad de 32, y cada división tiene un valor de 0,025. Esta graduación tiene por objeto que la lectura de la bureta nos de el valor de Cl, empleando una solución conveniente de nitrato de plata, sin que su concentración tenga que ser excesiva.

Preparación de la solución del Nitrato de plata.—La concentración que es necesario dar a esta solución para que los números grabados en la bureta nos den directamente el Cl $^{0}/_{00}$, es fácil de calcular.

El fundamento del método es la reacción

$$Ag\ NO_3 + Na\ Cl = Ag\ Cl + Na\ NO_3;$$

de ello se deduce que $\frac{Ag\,NO_3}{170}$ equivalen a $\frac{Cl}{35{,}5}$, y que

1 de Cl será precipitado por 4,788 de $Ag\,NO_3$, y
$Cl\,{}^0/_{00}$ » » » $Cl\,{}^0/_{00} \times 4{,}788$.

Por lo tanto, si 1 litro de agua a analizar necesita $Cl\,{}^0/_{00} \times 4{,}788$ gr. de $Ag\,NO_3$, los N c. c. que se toman en cada ensayo necesitarán

$$\frac{N\text{ c. c.} \times Cl\,{}^0/_{00} \times 4{,}788}{1000}\text{ grs. de } Ag\,NO_3.$$

Esta cantidad de nitrato de plata ha de estar disuelta en

$$n\text{ c. c.} = 2\,Cl\,{}^0/_{00}$$

ya que los números que nos indican el $Cl\,{}^0/_{00}$ son la mitad de los c. c. de solución empleada.

La cantidad de $Ag\,NO_3$ necesaria para un litro de solución será

$$\frac{N\text{ c. c.} \times Cl\,{}^0/_{00} \times 4{,}788}{n} = \frac{N\text{ c. c.} \times Cl\,{}^0/_{00} \times 4{,}788}{2\,Cl\,{}^0/_{0}} = N\text{ c. c.} \times 2{,}399 = A$$

cantidad que sólo depende del volumen de agua que en los ensayos se tome. Empleando las pipetas de Knudsen, N = 15 c. c.; luego

$$A = 35{,}985\text{ gr.}$$

Teóricamente se tomarían:

$Ag\,NO_3$.	35,985.
Agua.	hasta 1000 c. c.

La preparación de esta disolución por pesada directa no es recomendable, por las impurezas que pueda llevar la sal, por la exactitud que exige la pesada y por los cuidados que hay que observar en estas preparaciones, cuidados que no siempre pueden tenerse en un laboratorio o estación oceanográfica; así es que se prepara una solución de título aproximado, disolviendo en 1000 c. c. de agua 39 gr. de nitrato de plata, y valorando esta disolución con el *agua normal*, cuyo *Cl* es conocido.

El nitrato de plata debe ser completamente neutro, pues empleándose como indicador el cromato potásico y siendo el cromato argéntico soluble en medio ácido, según el equilibrio

$$Ag_2\,CrO_4 + 2\,HNO_3 \rightleftarrows 2\,Ag\,NO_3 + H_2\,CrO_4$$

al terminar la precipitación de los cloruros, el líquido tendrá una cierta acidez, lo que desplazará el equilibrio hacia la derecha; sólo cuando la concentración del nitrato de plata en el líquido que se ensaya adquiera un cierto valor, aparecerá el precipitado rojo que indica el fin de la reacción,

y se tomará, como nitrato de plata empleado en la precipitación de los cloruros, además del que se gasta para dicho objeto, el que se necesita para llegar a la concentración necesaria para que el cromato de plata se forme.

Sin embargo, el error que podría resultar del empleo de un Nitrato de plata con cierta acidez, es más ilusorio que real, dada la manera de conducir la operación. La solución de Nitrato de plata no se valora una vez para siempre, sino que en cada serie de determinaciones se hacen por lo menos dos ensayos con agua normal; como el volumen del líquido al final de la operación es sensiblemente constante, el mismo error se cometerá con el agua normal que con las aguas analizadas, y el resultado será como si la solución de plata tuviera una concentración menor a la real, error que desaparece con las correcciones que se aplican a todas estas medidas.

Preparada la solución en la forma indicada, se valora al cabo de dos o tres días. No necesitará corrección alguna, siempre que la diferencia (α) entre el título del agua normal (N) y la lectura de la bureta (A) sea inferior en más o en menos a 0,150.

Si empleando una agua normal de título 19,379 obtenemos al valorarla una lectura 19,2875

$$\alpha = 19{,}379 - 19{,}2875 = 0{,}0915$$

la solución de Nitrato de plata empleada estará en buen uso.

Si para la misma agua normal obtenemos un valor de A = 19,499, y por lo tanto un valor de $\alpha = -0{,}120$, el reactivo estará también en condiciones; pero, si obtuviéramos un valor A = 19,548 que nos da $\alpha = -0{,}169$, entonces hay que corregir la solución que se valora, pues el valor de α está fuera de los límites indicados. En este caso se emplea en la precipitación de los cloruros del agua normal más líquido del que se necesitaría si la solución de Nitrato de plata estuviese exactamente valorada, o sea que está más diluída, y hay que añadir unos cristales de Nitrato de plata y comprobarla de nuevo.

Más frecuente es el caso contrario, o sea que el valor de α sea positivo; esto es lo que por comodidad conviene que suceda, y por esta razón se toma un peso de Nitrato de plata mayor que el teórico. Supongamos que la lectura de la bureta sea 19,225, lo que nos da $\alpha = 0{,}154$; la solución está demasiado concentrada y hay que diluirla. El cálculo para la dilución es como sigue:

Si la solución tuviera título exacto, la lectura de la bureta sería 19,379, el mismo título del agua normal, o sea que para la precipitación del Cloro-ion se hubieran gastado $2 \times 19{,}379 = 38{,}758$ c. c.; pero como sólo hemos leído 19,225 = 38,450 c. c., prueba que la cantidad Ag NO_3 que debía estar en 38,758 c. c., está en 38,45 c. c.; a estos 38,45 c. c. hay que añadir agua hasta los 38,758 c. c.

$$\frac{38{,}45}{0{,}308} = \frac{1000}{x} \qquad x = 8{,}9 \text{ c. c.}$$

Mediremos con un matraz aforado el número de litros de la solución de Ag NO_3 preparada, y por cada litro le añadiremos 8,9 c. c. de agua. Una vez hecha la dilución se comprueba nuevamente.

Para evitar las molestias de montar repetidas veces la bureta de Knudsen, estas comprobaciones pueden hacerse con una bureta ordinaria, sin más precaución que comparar los c. c. gastados con el duplo del Cl $^0/_{00}$ del agua normal, o el Cl $^0/_{00}$ de la misma con la mitad de los c. c. gastados.

Respecto a la práctica de la volumetría poco tengo que indicar, ya que su técnica es la de los análisis volumétricos en general; solamente observaré que se ha convenido en emplear el agua del mar sin dilución alguna, resultando que se opera con un líquido de gran concentración en Cloro-ion, mientras que en los análisis corrientes se usan siempre soluciones diluídas. No creo que las ventajas que esto reporta, operar con volúmenes de líquido no muy grandes, fácil aglomeración y depósito del precipitado, compensen la facilidad con que pueden cometerse grandes errores, si no se opera con una pulcritud y cuidados excesivos. Hay que procurar que al caer la solución de plata no salpique, y sobre todo es necesario una agitación continua del líquido con una varilla de vidrio, a fin de evitar la formación de grandes grumos, y desmenuzar los que puedan formarse, pues retienen en su interior gran cantidad de líquido que no reacciona con la solución de plata y puede falsear en gran proporción los resultados obtenidos.

La lectura de la bureta es operación algo molesta y que determina una pérdida de tiempo no despreciable cuando se hace una serie de determinaciones, sobre todo para los poco avezados a estos trabajos, debido al valor que representa cada división. Para evitar este inconveniente, es buena práctica hacer la notación de las lecturas del modo siguiente:

20,5 + 7,5
20 + 2
19 + 9

En estas tres lecturas, el primer número es el marcado en la bureta por encima del menisco, y el segundo es el número de divisiones comprendidas entre dicho número y el nivel del líquido en la bureta. Una vez terminadas las determinaciones y con ayuda de la tabla siguiente, es fácil dar su verdadero valor a las lecturas.

0,5	0,0125	5.	0,125
1	0,025	6.	0,150
2	0,050	7.	0,175
3	0,075	8.	0,2
4	0,100	9.	0,225

Los valores de las lecturas anotadas son:

20,675 20,050 19,225.

Las botellas que contienen las muestras, lo mismo que el agua normal, deben tenerse en el

cuarto de trabajo desde el día anterior, para que estén a la misma temperatura. Antes de toda serie hay que hacer una determinación con agua normal, y ésta debe repetirse tantas veces como sea necesario, según las variaciones de temperatura que se observen; en general bastan tres determinaciones durante una mañana, y en muchos casos es suficiente que la determinación inicial y final sea con agua normal.

Correcciones.—Al describir la preparación de la solución de Nitrato de plata, ya hemos visto que no resulta con la concentración teórica, sino que se admite cierta diferencia en más o en menos; hay que tener en cuenta esta diferencia para corregir la lectura de la bureta. Esto es práctica corriente en todo análisis volumétrico, pues en vez de preparar soluciones exactamente normales, es más cómodo preparar soluciones muy aproximadas y calcular el llamado *factor de normalidad.* Multiplicando la lectura de la bureta por el *factor,* se tiene el número de c. c., que se hubieran gastado si la solución fuera exactamente normal.

En los análisis volumétricos que exigen gran exactitud, hay que tener en cuenta la temperatura a que se opera y aquella a que están graduadas las vasijas, para corregir el cambio de volumen que experimentan por dilatación: análoga corrección debe hacerse a los volúmenes de los líquidos empleados para reducirlos al que tendrían a la temperatura tipo.

En este caso todas estas correcciones vienen englobadas en una, pues valorando continuamente la solución de Nitrato de plata con el agua normal y refiriéndose el Cl $^0/_{00}$ no al litro, sino al kilogramo de agua, todas las variaciones debidas a la temperatura sobre la solución reactivo, bureta y pipeta, vienen reducidas a un aumento o disminución de concentración de la solución de Nitrato de plata, que se refleja en una variación de α, que es el dato que se toma para el cálculo de la corrección.

Para este cálculo tomemos los datos numéricos antes consignados.

Título del agua normal. . . . 19,379 N
Lectura de la bureta . . . . . 19,425 A
$N - A = \alpha = -0{,}046.$

Según esto, a 19,425 = A hay que restarle 0,046 = α para obtener el valor exacto N; la corrección por unidad será

$$\frac{19{,}425}{0{,}046} = \frac{1}{x} \text{ o en general } \frac{A}{\alpha} = \frac{1}{x}$$

$$x = \frac{\alpha}{A} = \frac{\alpha}{N - \alpha}$$

multiplicando x por la lectura de la bureta, tendremos la cantidad que hay que sumar o restar, según que α sea positiva o negativa, de la misma para obtener N

$$N = A + A\,\frac{\alpha}{N - \alpha} = A\left(1 + \frac{\alpha}{N - \alpha}\right) = A\left(\frac{N}{N - \alpha}\right)$$

y siendo α = const. en una serie de determinaciones, para corregir éstas se empleará el factor $\frac{N}{N-\alpha}$ calculado a partir del análisis del agua normal.

El Cl de una agua, cuyo análisis ha dado una lectura de bureta *a*, será

$$Cl = a\left(\frac{N}{N-\alpha}\right)$$

El valor $\frac{N}{N-\alpha}$ se denomina *factor*, y entonces la corrección queda reducida a multiplicar por el *factor* la lectura de la bureta. Este *factor* se determina directamente dividiendo el título del agua normal por el valor por nosotros hallado al hacer la titulación.

$$N = AF \qquad F = \frac{N}{A} \qquad Cl = \alpha F.$$

Este sistema de corrección es el descrito por R. de Buen en el trabajo citado, y empleado según dicho autor en el Laboratorio de Mónaco.

Esta corrección sería exacta si el agua analizada tuviera la misma densidad del agua normal, pues entonces al medir volúmenes iguales se tomarían pesos iguales, y en los resultados el Cl $^0/_{00}$ quedaría siempre referido a 1 kgr. de agua; siendo las densidades diferentes hay que agregar otra corrección para obtener resultados exactos. Esta última causa de error se tiene en cuenta en el método de corrección aceptado en los Congresos Internacionales de Oceanografía, y es el de las tablas de Knudsen.

El cálculo de la fórmula que comprende todas las correcciones, y que ha servido para cálcular dichas tablas no tiene aquí objeto alguno, pero sí la discusión de la misma, y así se aclarará la anomalía de que para $\alpha = 0$ haya en general corrección, y que para cualquier valor de α se presenten casos en que la corrección es nula.

La fórmula es

$$k = (a + k)\left(R - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)(1 - R)$$

en la que

$$R = \frac{\rho'_{17,5}}{1000} + \frac{\alpha}{N - \alpha}\left(1 + \frac{\rho'_{17,5}}{1000}\right)$$

$\rho_{17,5}$ es la parte decimal de la densidad del agua del mar a 17°5, con relación a la densidad del agua destilada a la misma temperatura, multiplicada por 1000.

$\rho'_{17,5}$ se refiere al agua normal.

Hallemos el valor de k, que es la corrección.

$$k = (a + k)\,\delta = a\delta + k\delta \qquad k - k\delta = a\delta = k\,(1 - \delta) \qquad k = a\,\frac{\delta}{1 - \delta}$$

$$k = a\,\frac{\left(R - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)(1 - R)}{1 - \left(R - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)(1 - R)}$$

para que $k = 0$, lo ha de ser el segundo miembro de la igualdad, y para esto es necesario que

$$\left(R - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)(1 - R) = 0$$

lo que sucederá si

$$R - \frac{\rho_{17,5}}{1000} = 0 \qquad \text{o sea si} \qquad R = \frac{\rho_{17,5}}{1000}$$

ya que R siempre tiene un valor inferior a 1.

Para cualquier valor de a, la corrección es cero, cuando R es igual a la parte decimal de la densidad del agua que se analiza.

Así, por ejemplo: El agua normal tiene por título 19.370. El valor de $\frac{\rho'_{17,5}}{1000} = 0{,}02673$.
La disolución de nitrato de plata empleada nos da $a = 0{,}08$.

$$R = 0{,}02673 + \frac{0{,}08}{19{,}370 - 0{,}08}\,(1.02673) = 0{,}03098$$

para este valor de R, $k = o$ para una agua cuyo $\frac{\rho_{17,5}}{1000} = 0{,}03098$ ó $\rho_{17,5} = 30{,}98$. A este valor de ρ corresponde Cl $= 22{,}44$.

En las tablas, para $a = 0{,}08$, encontramos $k = o$, para valores comprendidos entre 22,61 y 22,26; para 22,61. . . $k = -0{,}01$; para 22,26. . . $k = 0{,}01$.

Los valores de R y $\frac{\rho_{17,5}}{1000}$ son en general diferentes, y teniendo en cuenta que $R < 1$, vamos a investigar el signo de la corrección según que $R \gtrless \frac{\rho_{17,5}}{1000}$.

Si $R > \frac{\rho_{17,5}}{1000}$ en la fórmula general el { numerador es + / denominador + } k es positivo.

Si $R < \frac{\rho_{17,5}}{1000}$ » » » { numerador es − / denominador + } k es negativo.

Así en el ejemplo anterior para valores de

$\frac{\rho_{17,5}}{1000} < 0{,}03098$, o sea para valores de Cl inferiores a 22,44, k es positiva,

para

$\frac{\rho_{17,5}}{1000} > 0{,}03098$, o sea para valores de Cl superiores a 22,44, k es negativa.

Cuando $\alpha = o$, ya que $R = \frac{\rho_{17,5}}{1000}$ es la condición general para que $k = o$, también se aplicará a este caso. El valor de R se reduce entonces a $\frac{\rho_{17,5}}{1000}$ y, por lo tanto, *aunque* $\alpha = o$, *sólo será* $k = o$, *cuando* $\frac{\rho'_{17,5}}{1000} = \frac{\rho_{17,5}}{1000}$ ó $\rho'_{17,5} = \rho_{17,5}$; expresión en que sólo interviene la densidad del agua normal y la del agua analizada.

Así si en el ejemplo anterior consideramos $\alpha = o$, tendremos que siendo $\rho' = 26{,}73$, $k = o$ para un agua cuyo valor de ρ sea 26,73, que corresponde a 19.37 Cl $^0/_{00}$.

En las tablas encontramos para $\alpha = o$ (pág. 29):

$k = o$ entre valores 19,17 y 19,57, cuyo medio es 19,37.

La fórmula que nos da el valor de k, es sólo función de densidades, que es la única corrección que necesita este caso particular:

$$k = a \frac{\left(\frac{\rho'_{17,5}}{1000} - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)\left(1 - \frac{\rho'_{17,5}}{1000}\right)}{1 - \left(\frac{\rho'_{17,5}}{1000} - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)\left(1 - \frac{\rho'_{17,5}}{1000}\right)}$$

Fácil es ver que si $\rho' \geq \rho$, k será positiva, y si $\rho' < \rho$, k es negativa.

Ya hemos visto que la condición general para que $k = o$, es $R = \frac{\rho_{17,5}}{1000}$; dando a R su valor, tendremos:

$$\frac{\alpha}{N - \alpha}\left(1 + \frac{\rho'_{17,5}}{1000}\right) + \frac{\rho'_{17,5}}{1000} = \frac{\rho_{17,5}}{1000}$$

Al crecer α, $\frac{\alpha}{N - \alpha}$ aumenta y con él todo el primer miembro de la igualdad; por lo tanto, $\rho_{17,5}$ debe aumentar para que la igualdad subsista; pero como $\rho_{17,5}$ es una constante para cada agua, que depende de su salinidad, la variación antes indicada debe interpretarse en el sentido de que, si para un valor de α, $k = o$, en el caso de una muestra de agua de salinidad S, para un mayor valor de α, se necesitará operar con un agua de salinidad mayor, para que la corrección sea cero. Como el valor máximo de $\rho_{17,5}$ es 31,76, se comprende fácilmente que ha-

brá un valor de α, por encima del que, no se presentará el caso $k = o$, por ser siempre $R > \frac{\rho_{17,5}}{1000}$ y por lo tanto la corrección será siempre positiva.

Así vemos en las tablas que el valor de a, que depende de S, para $k = 0$, va tomando valores crecientes, desde 13,65 para un valor de $\alpha = -0{,}150$, hasta 23,01 para $\alpha = 0{,}095$, y que para valores de α superiores al último indicado ya no se presenta el caso de corrección nula, sino que ésta es siempre positiva.

En la fórmula general de la corrección

$$k = a \frac{\left(R - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)(1 - R)}{1 - \left(R - \frac{\rho_{17,5}}{1000}\right)(1 - R)}$$

en una serie de determinaciones, R = const. ya que su valor sólo es función de $\rho_{17,5}$ del agua normal y del valor de α, ambos constantes; los dos factores, cuyo producto es k, sólo dependen del agua analizada. Para un valor fijo de $\rho_{17,5}$, y por lo tanto de a, $k = 0$. Al crecer a, a partir de este valor, $\rho_{17,5}$ aumenta, y por lo tanto el segundo factor sufre igual variación; los dos factores aumentan, luego k tendrá siempre valores crecientes en valor absoluto, aunque de signo negativo.

Al decrecer a. $\rho_{17,5}$ disminuye, pero el segundo factor aumenta; luego de los dos factores de k, uno aumenta y otro disminuye; el producto aumentará primero, hasta llegar a un valor máximo, y luego decrecerá. A un mismo valor de k corresponderán, pues, dos valores de a, uno superior y otro inferior al valor de a, para el que k tiene el valor máximo.

En las tablas observamos que para correcciones negativas sólo hay una serie de valores de a; para las positivas, a cada una corresponden dos valores de a.

El uso de las tablas de Knudsen es sumamente sencillo. Una vez determinado α, se busca su valor en la fila superior de las tablas; si el valor que prácticamente hemos obtenido no está en ellas, se toma el valor tabular más próximo. En la columna correspondiente se busca el valor de la lectura a corregir, o entre que dos valores tabulares se encuentra; en la última columna de la derecha se encuentra el valor de k, que hay que sumar o restar de la lectura de la bureta para obtener el valor de Cl. Para determinar S se hace uso de la fórmula antes citada o de las «Tablas Hidrográficas», págs. 1 a 22.

Los resultados obtenidos en las aguas analizadas son los siguientes:

Campaña Oceanográfica de 1914

ESTACIÓN — Número	OPERACION — Número	FECHA	HORA	Profundidad en metros	Temperatura del agua	Cl	S	σ_0	$\rho_{17'5}$
St. I	15	3 Septiembre.	13 h.	Superficie	24° 6	20'50	37'03	29'77	28'29
—	17	—	13 h. 55'	200	13° 6	21'16	38'22	30'73	29'21
—	18	—	14 h. 31'	150	13° 6	20'65	37'30	29'98	28,50
—	19	—	14 h. 44'	100	14° 3	20'85	37'66	30'28	28'78
—	20	—	14 h. 57'	75	14° 7	20'71	37'41	30'07	28'58
—	21	—	15 h. 7'	50	16° 3	20'44	36'92	29'68	28'21
—	22	—	15 h. 17'	25	24° 5	20'52	37'07	29'79	28'32
—	25	—	13 h. 30'	200	13° 5	21'13	38'17	30'68	29'17
St. II	30	5 Septiembre.	11 h. 25'	Superficie	25° 2	20'58	37'18	29'88	28'40
—	32	—	13 h. 22'	550	13° 2	21'30	38'48	30'93	29'40
—	33	—	13 h. 46'	450	13° 3	21'29	38'46	30'92	29'39
—	34	—	14 h. 7'	350	13° 4	21'31	38'49	30'95	29'42
—	35	—	14 h. 28'	250	13° 4	21'23	38'35	30'83	29'30
—	36	—	14 h. 45'	200	13° 3	21'19	38'28	30'77	29'25
—	37	—	14 h. 50'	150	13° 8	21'05	38'03	30'57	29'05
—	38	—	15 h. 12'	100	14° 1	20'88	37'72	30'32	28'82
—	39	—	15 h. 23'	75	14° 8	20'65	37'30	29'98	28'50
—	40	—	15 h. 34'	50	15° 9	20'38	36'82	29'59	28'13
—	41	—	15 h. 45'	40	17° 3	20'35	36'76	29'55	28'08
—	42	—	15 h. 55'	30	19° 5	20'36	36'78	29'56	28'10
—	44	—	16 h. 4'	20	24° 5	20'50	37'03	29'77	28'29
St. III	51	7 Septiembre.	15 h. 15'	80	14° 9	20'78	37'54	30'17	28'68
—	52	—	15 h. 25'	50	16° 3	20'50	37'03	29'77	28'29
—	53	—	15 h. 35'	35	22° 3	20'35	36'76	29'55	28'08
—	54	—	15 h. 35'	Superficie	25°	20'51	37'05	29'78	28'31
St. IV	81	15 Septiembre.	14 h. 55'	500	13° 4	20'57	37'16	29'87	28'39
—	82	—	15 h. 15'	Superficie	25°	20'54	37'10	29'82	28'35
St. V	89	16 Septiembre.	11 h.	Superficie	25° 2	20'53	37'09	29'81	28'33
—	90	—	11 h. 8'	100	14° 1	20'98	37'90	30'46	28'96
—	91	—	11 h. 20'	70	14° 9	20'83	37'63	30'25	28'75
—	92	—	11 h. 32'	50	16° 2	20'47	36'98	29'72	28'25
—	93	—	11 h. 41'	25	23° 6	20'46	36'96	29'71	28'24
St. VI	108	26 Octubre.	13 h. 30'	200	13° 5	21'16	38'22	30'73	29'21
—	109	—	13 h. 53'	150	13° 5	21'13	38'17	30'68	29'17
—	110	—	14 h. 7'	100	13° 7	21'05	38'03	30'57	29'05
—	111	—	14 h. 20'	75	15°	20'74	37'47	30'12	28'63
—	112	—	14 h. 30'	50	15° 1	20'59	37'19	29'90	28'42
—	113	—	14 h. 43'	25	15° 8	20'37	36'80	29'58	28'11
—	114	—	14 h. 45'	Superficie	18° 2	20'14	36'38	29'24	27'79
—	129	3 Noviembre.	12 h. 45'	Superficie	13° 8	20'83	37'63	30'25	28'75
St. VII	147	11 Noviembre.	13 h. 45'	Superficie	17° 2	20'07	36'26	29'14	27'70
—	148	—	14 h. 25'	200	13°	21'.0	38'30	30'79	29'26
—	149	—	14 h. 45'	150	11° 4	21'01	37'95	30'51	29'00
—	150	—	15 h. 5'	100	11° 2	20'27	36'62	29'43	27'97

Campaña Oceanográfica de 1915

ESTACION — Número	OPERACION — Número	FECHA	HORA	Profundidad en metros	Temperatura del agua	Cl	S	σ_0	$\rho_{17'5}$
	157	22 Junio	11 h. 9'	400	12° 6	21'33	38'53	30'97	29'44
St. VIII	160	25 Junio	11 h.	Superficie	16° 5	20'65	37'30	29'98	28'50
—	162	—	11 h. 30'	50	12° 5	21'11	38'13	30'65	29'14
—	163	—	14 h.	200	12° 8	21'19	38'28	30'77	29'25
—	165	—	14 h. 45'	Superficie	16° 3	20'63	37'27	29'95	28'47
St. IX	169	26 Junio	11 h.	Superficie	18° 5	20'50	37'03	29'77	28'29
—	170	—	11 h. 35'	25	13° 8	20'51	37'05	29'78	28'31
—	171	—	11 h. 50'	50	13° 2	20'89	37'74	30'33	28'83
—	172	—	13 h.	75	12° 9	21'05	38'03	30'57	29'05
—	173	—	13 h. 15'	100	12° 7	21'12	38'15	30'67	29'15
—	174	—	14 h. 40'	150	12° 4	21'15	38'21	30'71	29'19
—	175	—	13 h. 35'	200	12° 5	21'21	38'31	30'80	29'28
—	176	—	13 h. 55'	300	12° 5	21'26	38'40	30'87	29'35
—	183	28 Junio	14 h.	Superficie	18° 6	20'09	36'29	29'14	27'73
St. X	196	7 Julio	10 h. 10'	200	12° 5	21'11	38'13	30'65	29'14
—	197	—	10 h. 30'	150	12° 5	21'09	38'10	30'63	29'11
—	198	—	10 h. 47'	100	12° 9	21'05	38'03	30'57	29'05
—	200	—	12 h. 35'	75	13°	20'93	37'81	30'39	28'89
—	202	—	13 h.	Superficie	23° 8	20'42	36'89	29'65	28'18
St. XI	210	9 Julio	14 h. 15'	Superficie	24° 4	20'42	36'89	29'65	28'18
—	211	—	14 h. 32'	25	16° 8	20'31	36'69	29'49	28'03
	225	15 Julio	13 h.	Superficie	25° 5	20'82	37'61	30'23	28'74
St. XII	230	22 Julio	15 h. 35'	200	12° 5	21'16	38'22	30'73	29'21
—	231	—	15 h. 45'	100	12° 7	21'16	38'22	30'73	29'21
—	232	—	16 h. 7'	75	12° 7	21'16	38'22	30'73	29'21
—	233	—	16 h. 18'	50	14° 3	21'08	38'08	30'61	29'10
—	234	—	16 h. 40'	25	20° 8	20'79	37'56	30'19	28'69
—	235	—	16 h. 25'	Superficie	26° 5	20'82	37'61	30'23	28'74
St. XIII	249	26 Julio	13 h. 15'	1.250	12° 5	20'92	37'79	30'38	28'87
—	250	—	14 h. 6'	1.000	12° 8	21'26	38'40	30'87	29'35
—	253	—	16 h. 4'	300	12° 8	21'24	38'37	30'84	29'32
—	254	—	16 h. 25'	200	12° 5	21'16	38'22	30'73	29'21
—	255	—	16 h. 30'	Superficie	27°	20'62	37'25	29'94	28'46
—	257	—	16 h. 55'	25	17° 8	20'95	37'84	30'42	28'92
—	259	—	17 h. 5'	50	14° 9	21'06	38'04	30'58	29'07
	273	30 Julio	13 h. 50'	Superficie	24° 8	20'77	37'52	30'16	28'67
	281	31 Julio	11 h.	Superficie	24° 5	20'82	37'61	30'23	28'74
St. XIV	295	10 Agosto	14 h. 49'	200	13°	21'13	38'17	30'68	29'17
—	296	—	15 h. 10'	150	13°	21'09	38'10	30'63	29'11
—	297	—	15 h. 25'	100	13° 1	21'09	38'10	30'63	29'11
—	398	—	15 h. 36'	75	13° 4	21'05	38'03	30'57	29'05
—	299	—	15 h. 53'	50	14° 8	21'00	37'94	30'49	28'99
—	300	—	16 h. 5'	25	21°	20'80	37'57	30'20	28'71
—	301	—	15 h. 45'	Superficie	27°	20'62	37'25	29'94	28'46
St. XV	305	11 Agosto	11 h. 15'	80	13° 3	20'72	37'43	30'09	28'60
—	306	—	11 h. 25'	50	14°	20'98	37'90	30'46	28'96
—	307	—	11 h. 37'	25	16° 8	20'93	37'81	30'39	28'89
—	308	—	11 h. 30'	Superficie	27° 3	20'90	35'75	30'35	28'85
St. XVI	310	—	13 h. 8'	35	15°	20'98	37'90	30'46	28'96
—	311	—	13 h. 18'	20	18°	20'82	37'61	30'23	28'74
—	312	—	13 h. 26'	10	22° 9	20'77	37'52	30'16	28'67
—	313	—	13 h. 25'	Superficie	27° 3	20'72	37'43	30'09	28'60
St. XVII	315	—	14 h. 21'	75	12° 7	20'01	37'95	30'51	29'00
—	316	—	14 h. 32'	50	13° 6	20'93	37'81	30'39	28'89
—	317	—	14 h. 41'	35	16° 4	20'96	37'86	30'44	28'93
—	318	—	14 h. 50'	20	20° 2	20'79	37'56	30'19	28'69
—	319	—	15 h. 5'	10	25° 1	20'72	37'43	30'09	28'60
—	320	—	14 h. 50'	Superficie	27° 2	20'77	37'52	30'16	28'67
St XVIII	323	12 Agosto	11 h. 3'	35	16° 3	20'93	37'81	30'39	28'89
—	324	—	11 h. 30'	20	19°	20'88	37'72	30'32	28'82
—	325	—	11 h. 40'	10	24° 2	20'74	37'47	30'12	28'63
—	326	—	11 h. 25'	Superficie	27°	20'79	37'56	30'19	28'69
St. XIX	329	—	11 h. 40'	56	15° 6	21'03	37'99	30'54	29'03
—	330	—	14 h. 52'	35	18° 5	20'96	37'86	30'44	28'93
—	331	—	15 h. 6'	20	21° 3	20'79	37'56	30'19	28'69

ESTACION — Número	OPERACION — Número	FECHA	HORA	Profundidad en metros	Temperatura del agua	Cl	S	σ_0	$\rho_{17,5}$
St. XIX	332	12 Agosto	15 h. 15'	10	24° 9	20'77	37'52	30'16	28'67
—	333	—	15 h.	Superficie	27° 6	20'77	37'52	30'16	28'67
St. XX	340	13 Agosto	14 h. 45'	85	14° 8	21'06	38'04	30'58	29'07
—	341	—	14 h. 56'	50	16° 3	21'01	37'95	30'51	29'00
—	342	—	15 h. 7'	25	20°	20'93	37'81	30'39	28'89
—	343	—	15 h.	Superficie	27° 5	20'82	37'61	30'23	28'74
	347	17 Agosto	14 h.	Superficie	28°	20'54	37'10	29'82	28'35
	353	19 Agosto	13 h.	Superficie	27° 3	20'48	37'00	29'74	28'26
	358	21 Agosto	11 h.	Superficie	27° 5	20'62	37'25	29'94	28'46
	362	—	13 h.	Superficie	27° 5	20'62	37'25	29'94	28'46
	368	—	15 h. 15'	Superficie	27° 8	20'63	37'27	29'95	28'74
	375	—	17 h.	Superficie	27° 2	20'61	37'23	29'93	28'44
	386	22 Agosto	14 h.	Superficie	27° 2	20'58	37'18	37'18	28'40
	393	—	16 h.	Superficie	27° 2	20'55	37'12	29'84	28'36
	399	23 Agosto	11 h.	Superficie	26° 5	20'65	37'30	29'98	28'50
	403	—	13 h.	Superficie	26° 8	20'61	37'23	29'93	28'44
	413	—	15 h.	Superficie	26° 5	20'63	37'27	29'95	28'47
	421	—	17 h.	Superficie	26° 5	20'63	37'27	29'95	28'47
	430	24 Agosto	13 h.	Superficie	26° 8	20'50	37'03	29'77	28'29
	433	—	15 h.	Superficie	28° 8	20'48	37'00	29'74	28'26
	435	—	17 h.	Superficie	26° 4	20'61	37'23	29'93	28'44
	436	25 Agosto	9 h.	Superficie	26° 4	20'62	37'25	29'94	28'46
	441	—	11 h.	Superficie	26° 7	20'64	37'29	29'97	28'49
St. XXI	443	—	13 h.	Superficie	27°	20'54	37'10	29'82	28'35
—	447	—	15 h.	Superficie	27°	20'56	37'14	29'85	28'38
—	448	—	15 h. 20'	25	25°	20'49	37'01	29'75	28'28
	450	—	17 h.	Superficie	26° 8	20'65	37'30	29'98	28'50
	450	27 Agosto	16 h. 55'	Superficie	27°	20'51	37'05	29'78	28'31
	458	28 Agosto	11 h. 45'	Superficie	27° 4	20'40	36'85	29'62	28'15
	459	6 Septiembre	14 h. 30'	Superficie	24°	20'41	36'87	29'63	28'17
	463	8 Septiembre	8 h.	Superficie	20° 4	20'25	36'58	29'40	27'95
	464	—	10 h.	Superficie	21° 3	20'22	36'53	29'36	27'91
	466	—	12 h. 30'	Superficie	21° 8	20'29	36'65	29'46	28'00

Pocos son aún los datos que poseemos respecto a la salinidad de las aguas de nuestras costas mediterráneas, y en rigor hay que esperar que nuevas campañas las completen, comprobando los ya obtenidos, suministrando otros nuevos y dándonos mayor número de series oceanográficas completas, y que los Laboratorios de Baleares y Málaga puedan hacer el estudio sistemático de sus aguas superficiales y profundas, para poder sacar conclusiones. Sin embargo, haremos ciertas indicaciones que, aun siendo todavía muy hipotéticas, puedan a lo menos servir de guía a futuras investigaciones.

He trazado las gráficas que corresponden a las St. I, II, III, V, VI, VII, VIII, IX, X, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XVIII, XIX y XX. Por simple observación de las mismas vemos que corresponden a dos tipos diferentes: unas presentan un mínimum a cierta profundidad; en otras la salinidad crece continuamente. Este último tipo es el que en general representa la variación de la salinidad con la profundidad en la región mediterránea, ya que la presencia del mínimum sólo se observa en ciertas regiones limitadas entre Mallorca e Ibiza, y en sólo algunas regiones de las Bocas del Ebro, pues en las varias St. allí determinadas, la XVI no corresponde a este tipo. La presencia del mínimum entre Mallorca e Ibiza fué determinado en la campaña de 1914 y comprobada en la de 1915; este mínimum de salinidad está entre 25 y 50 mts., y la salinidad tomó valores de 36,76 a 36,98 en 1914 y de 37,54 en 1915.

Las profundidades de los mismos y sus salinidades, son los siguientes:

St. I	50 mts.	S. 36,92	1914
II	40	36,76	
III	35	36,76	
V	50	36,98	
XII	25	37,56	1915

La región que presenta este mínimum de salinidad a cierta profundidad, parece que debe ser más extensa que la explorada y que debe seguir por el S. de Ibiza hasta las costas de la Península, ya que las dos muestras de agua cogidas en Cartagena nos dan los siguientes datos:

0 mts.	S. 36,89
25 mts.	S. 36,69

que indican la presencia de mínimum, aunque sin poder precisar su valor por falta de datos.

Nuevas observaciones entre Ibiza y Cartagena pueden resolver esta cuestión. ¿Se prolongará esta zona hacia el S. de Menorca? ¿Existirán regiones análogas entre Ibiza y la costa valenciana y entre Mallorca y Menorca?

Para la descripción y estudio comparativo de las gráficas trazadas he calculado el valor de la relación $\frac{Sp - Sp'}{p - p'} = F$ (p y p', profundidades correspondientes a las salinidades Sp y Sp') en las regiones rectilíneas características de cada una.

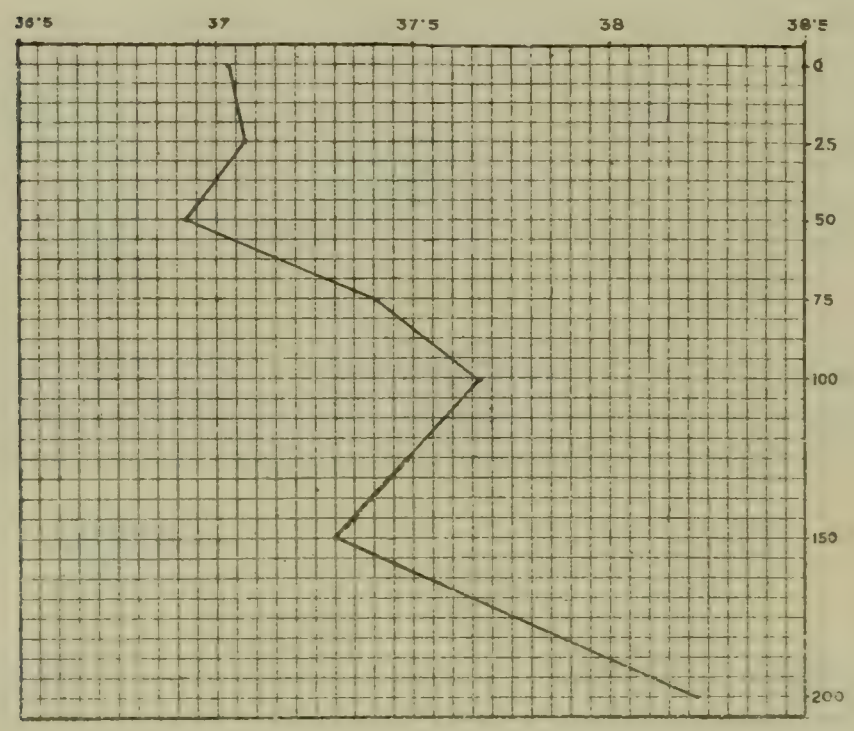
Gráficas con mínimum

St. I.—Presenta dos mínimums; uno a 50 mts. con valor de 36,92, y otro a 150 mts. con valor de 37,30. A 300 mts. alcanza S valor de 38,37.

La parte descendente del primer mínimum empieza a 25 mts. y la del segundo a 100 mts.

En la primera parte descendente.			F = 0,006
» » segunda » »			F = 0,007
» » primera » ascendente entre . . .	50 mts. a 75 mts.		F = 0,019
	50 » a 100 »		F = 0,015
» » segunda » » » . . .	150 » a 200 »		F = 0,018

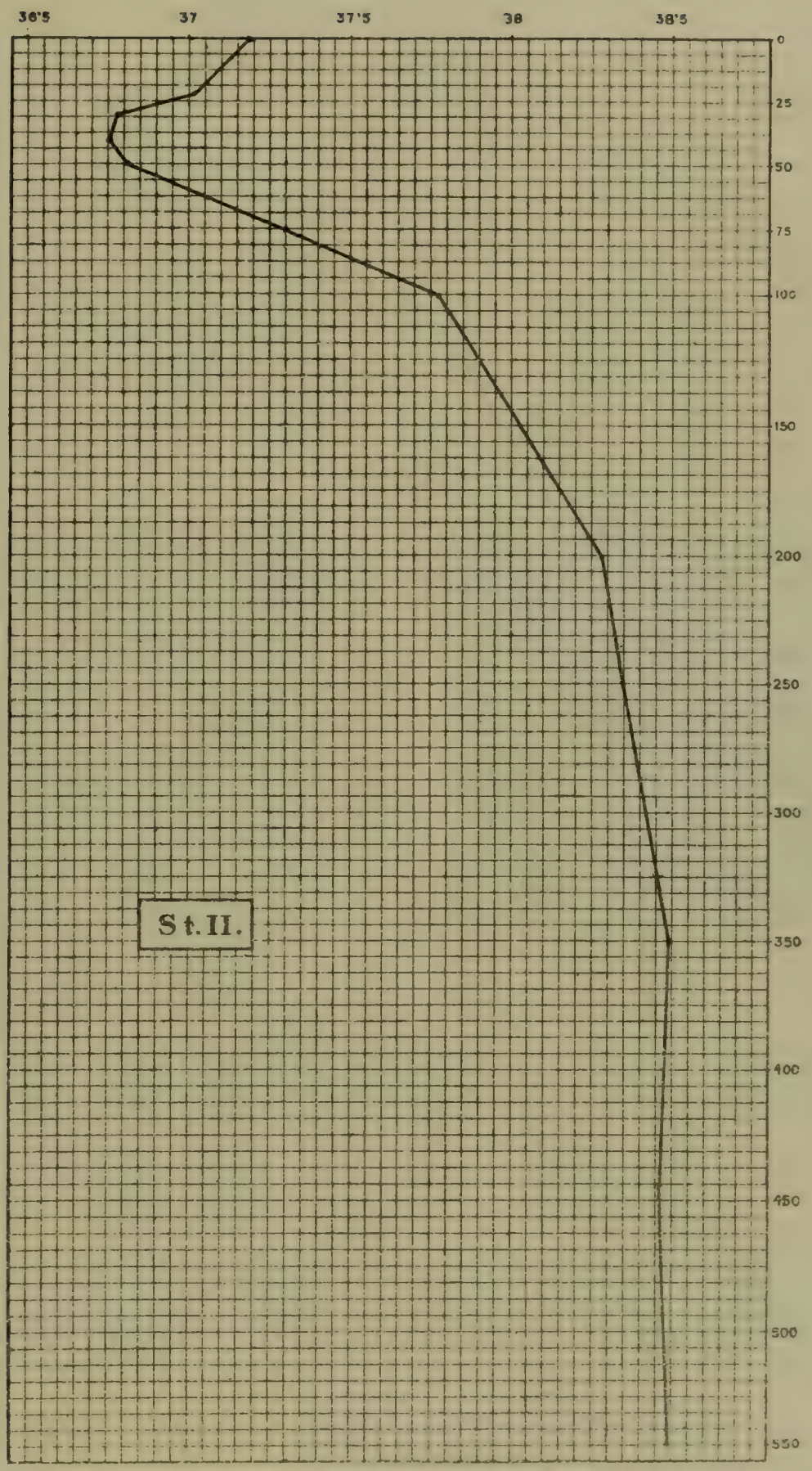
S t. I.



St. II.—Con un mínimum a 40 mts.; a 350 mts., S = 38,49.

La parte descendente consta de dos partes.

Primera parte.	F = 0,007
Segunda »	F = 0,025
Parte ascendente hasta 100 mts.	F = 0,018

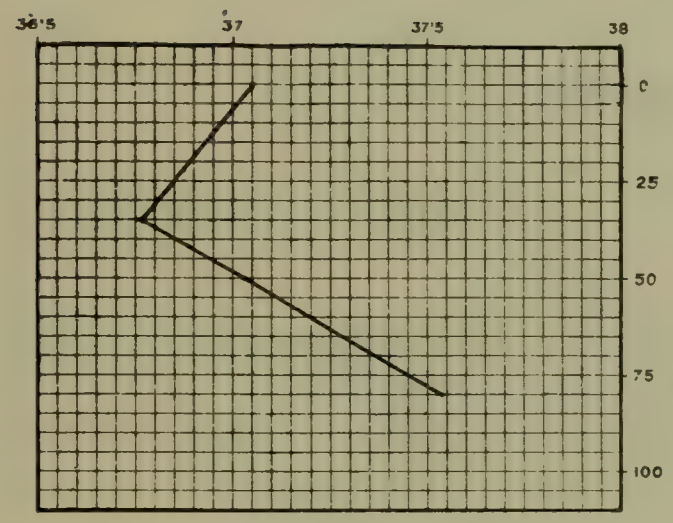

36°5
37
37°5
38
38°5
0
25
50
75
100
150
200
250
300
350
400
450
500
550
St. II.

St. III.—Gráfica con mínimum a 35 mts. con valor de S = 36,76.

Parte descendente . . . . . F = 0,008
» ascendente hasta 80 mts. . . . . F = 0,017

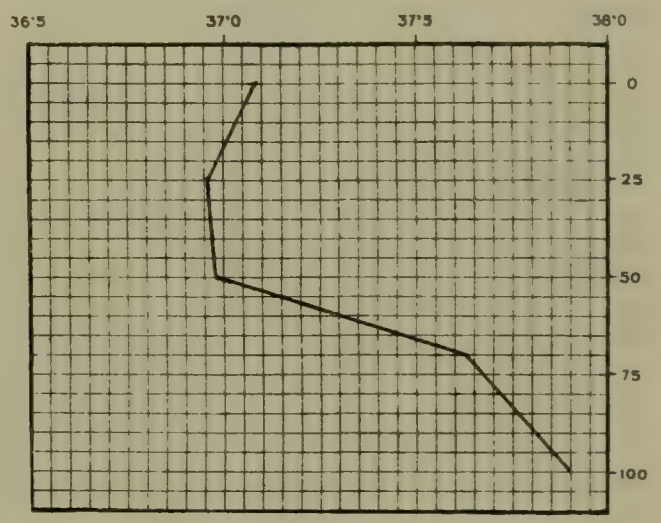
St. V.—Con mínimum entre 25 y 50 mts.

Parte descendente . . . . . F = 0,005
» ascendente . . . . . F = 0,032



St. III.

St. V.



St. XII.—Mínimum a 25 mts. poco pronunciado. Desde 75 a 200 mts. se presenta la región de salinidad constante con valor de 38,22.

Parte descendente . . . . . F = 0,002
» ascendente hasta 50 mts. . . . . F = 0,02

St. XV.—Valor superficial muy bajo 35,75, creciendo rápidamente hasta 25 mts., donde la salinidad alcanza el valor de 37,81. A 50 mts. se inicia un descenso de salinidad, siendo el valor de ésta a 80 mts. 37,43. Esta estación corresponde a la desembocadura del Ebro.

Parte descendente . . . . . F = 0,015

St. XVII.—Presenta, como la St. I, dos mínimums; uno a 10 mts. y otro a 50 mts.

Primera parte descendente.		F = 0,009
Segunda » »		F = 0,003
Primera » ascendente hasta 20 mts . .		F = 0,013
» » » » 35 » . .		F = 0,017
Segunda » » » 75 » . .		F = 0,005

St. XVIII.—Mínimum a 10 mts.

Parte descendente	F = 0,013
» ascendente	F = 0,029

Gráficas sin mínimum

St. VI.—Salinidad ascendente entre 0 y 100 mts. con valor de F = 0,0165.
A los 100 metros presenta punto de inflexión y sigue hasta 200 mts. con S = 38,22.

St. VII.—Salinidad ascendente hasta 100 mts., F = 0,0036.
Salinidad ascendente entre 100 y 150 mts., F = 0,026.

St. VIII.—Salinidad ascendente hasta 150 mts., F = 0,005. A 150 mts. hay una ligera desviación y sigue hasta 200 mts., donde alcanza S valor de 38,28

Como esta St. = St. VI del 1914, se observa que los valores de S para una misma profundidad son muy próximos.

a 200 mts.	38,22	38,28
a 150 »	38,17	38,13

La diferencia, no obstante, en el valor de F.

St. IX.—Entre 0 y 25 mts. hay una región de salinidad casi constante. Asciende luego rápidamente entre 25 y 50 mts.; F = 0,027. Sigue una parte curvilínea hasta 300 mts. con S = 38,40.

St. X.—Salinidad creciente hasta 75 mts. proporcional a la profundidad; F = 0,012. Sigue una parte curvilínea hasta 200 mts., donde S = 38,13.

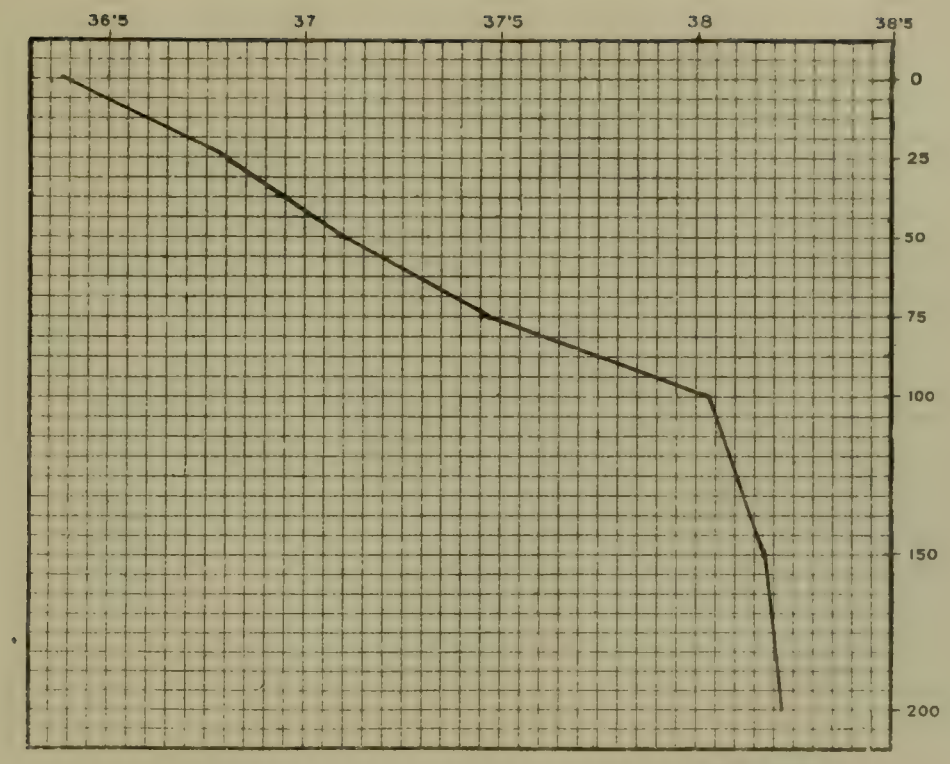
St. XIII.—Salinidad creciente hasta 25 mts.; F = 0,023.
Entre 300 y 1.000 mts. salinidad constante; S = 38,39.
Salinidad *decreciente* entre 1.000 y 1.250 mts. A esta profundidad S = 37,79.

St. XIV.—Salinidad creciente; hasta 50 mts., F = 0,014. A 200 mts., S = 38,17.

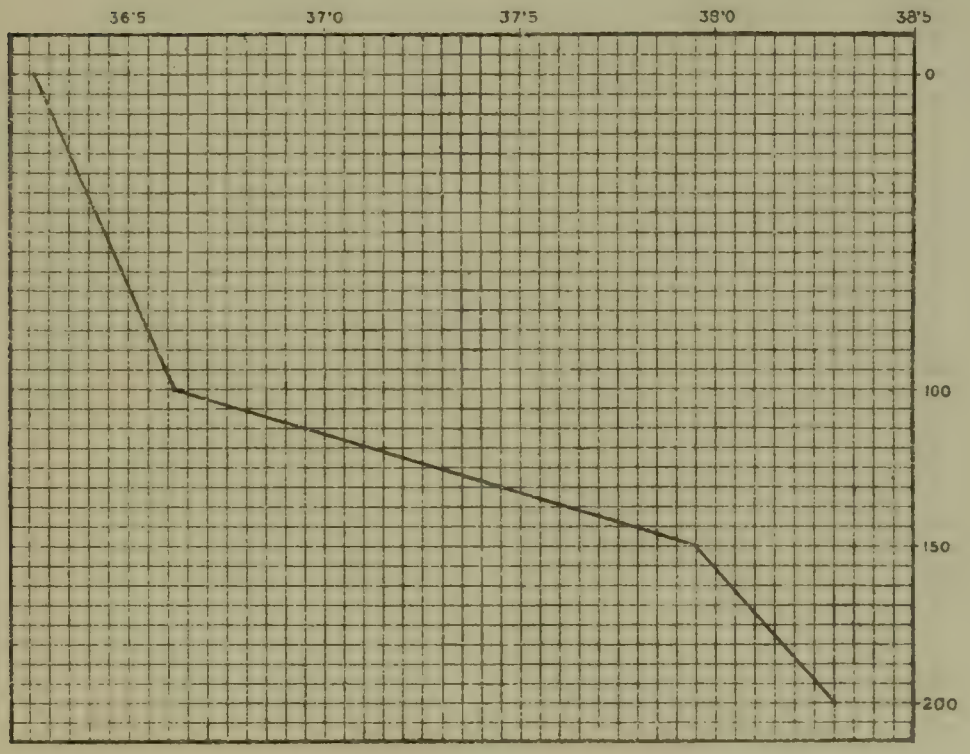
St. XVI.—Sólo se tomaron muestras hasta 40 mts., mostrando salinidad creciente con la profundidad.

St. XIX.—Marcha ascendente irregular.

St. XX.—Salinidad creciente; de 0 a 25 mts., F = 0,006.

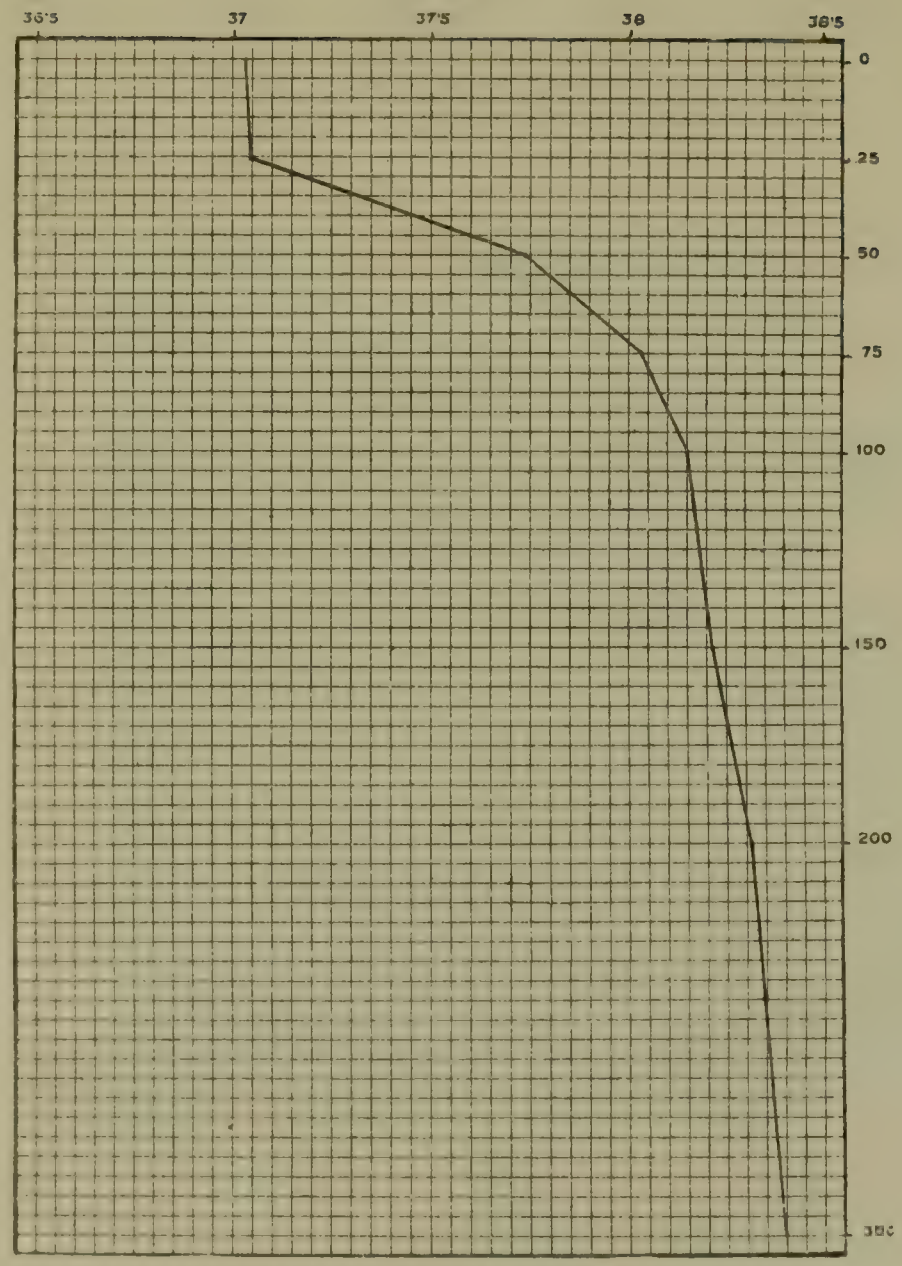

36'5
37
37'5
38
38'5
0
25
50
75
100
150
200

St.VI

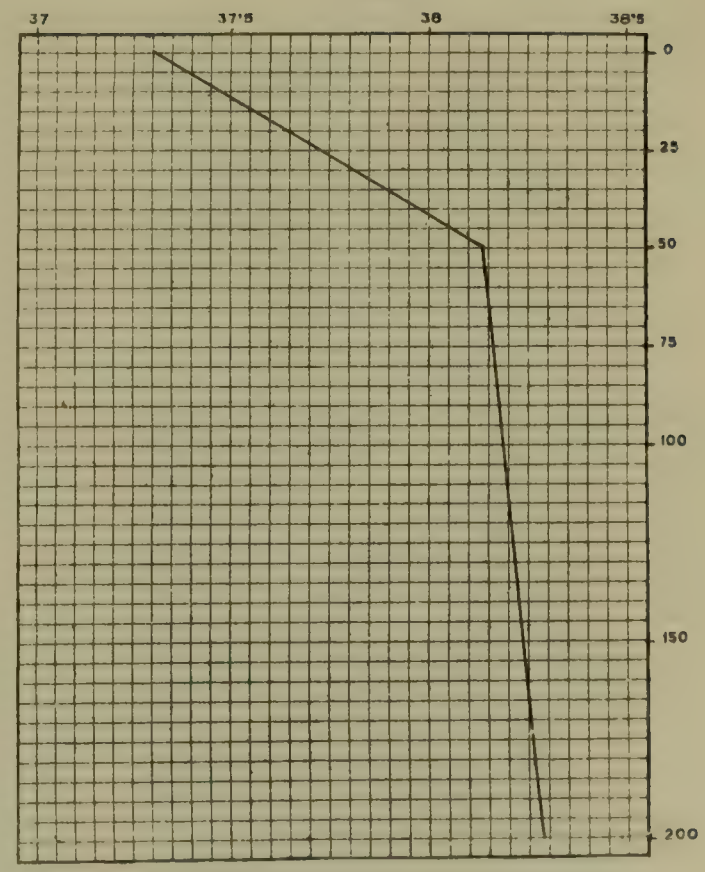

36'5
37'0
37'5
38'0
38'5
0
100
150
200

St. VII.

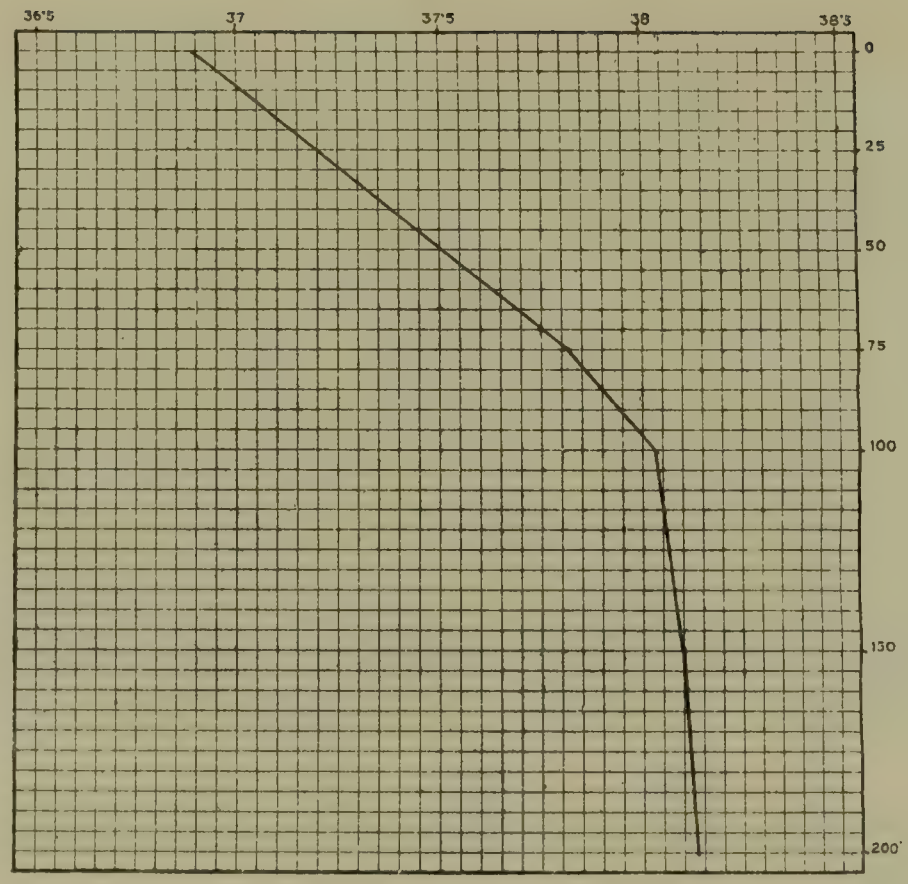
St. IX


36·5
37
37·5
38
38·5
0
25
50
75
100
150
200
350

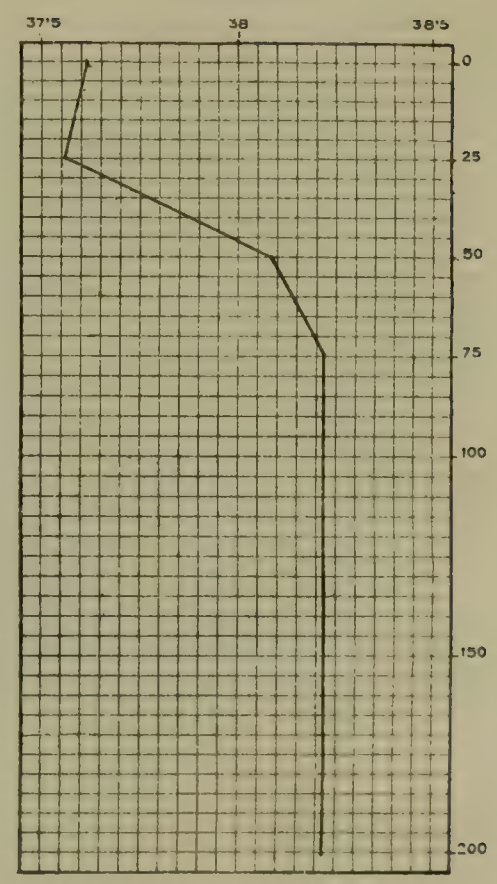
St. VIII

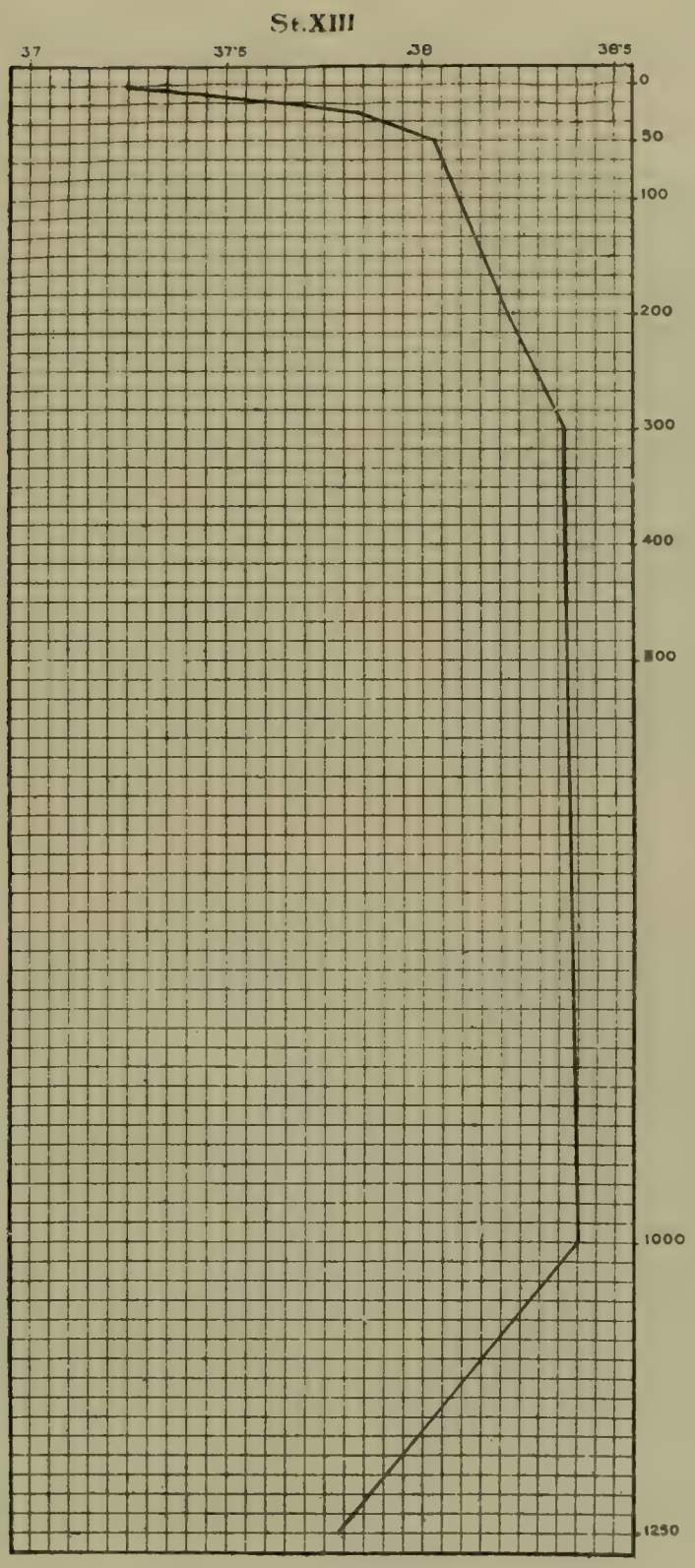

37
37·5
38
38·5
0
25
50
75
100
150
200

St.X

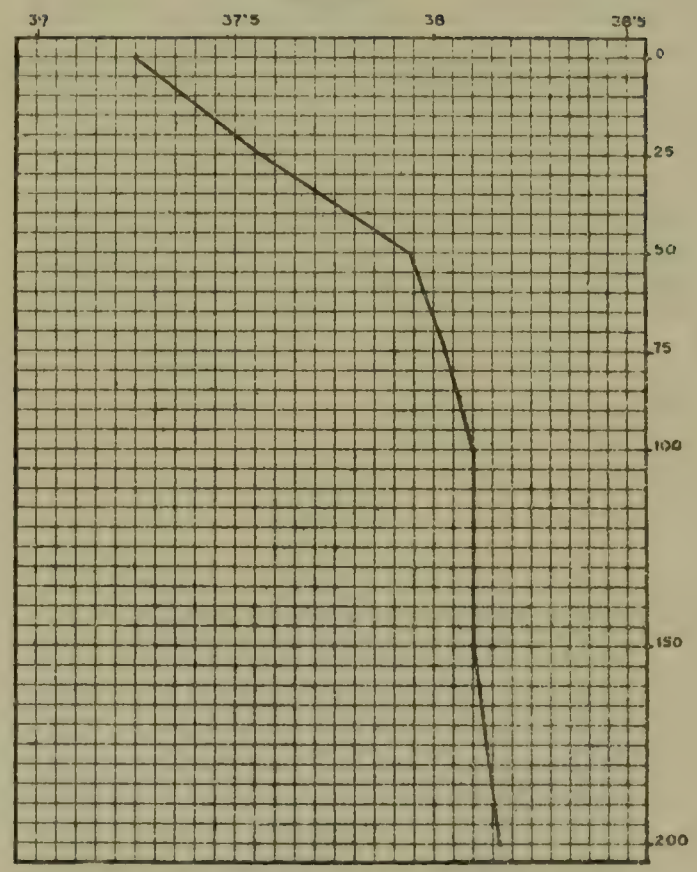

36'5
37
37'5
38
38'5
0
25
50
75
100
130
200

St. XII

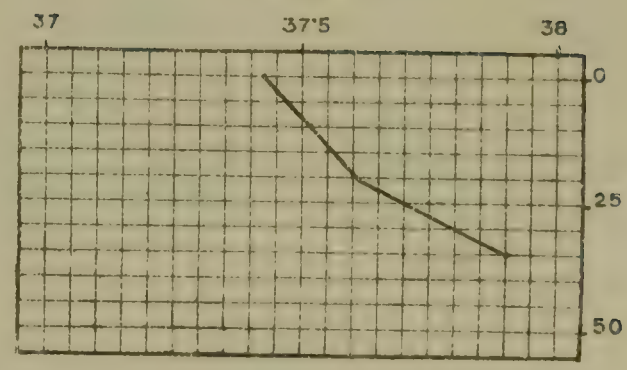

37'5
38
38'5
0
25
50
75
100
150
200


St.XIII
37
37·5
38
38·5
0
50
100
200
300
400
800
1000
1250

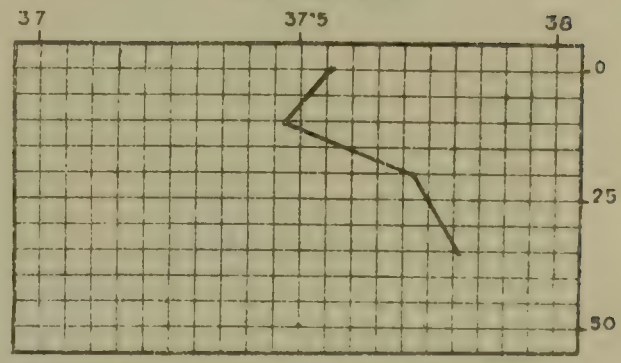
St. XIV



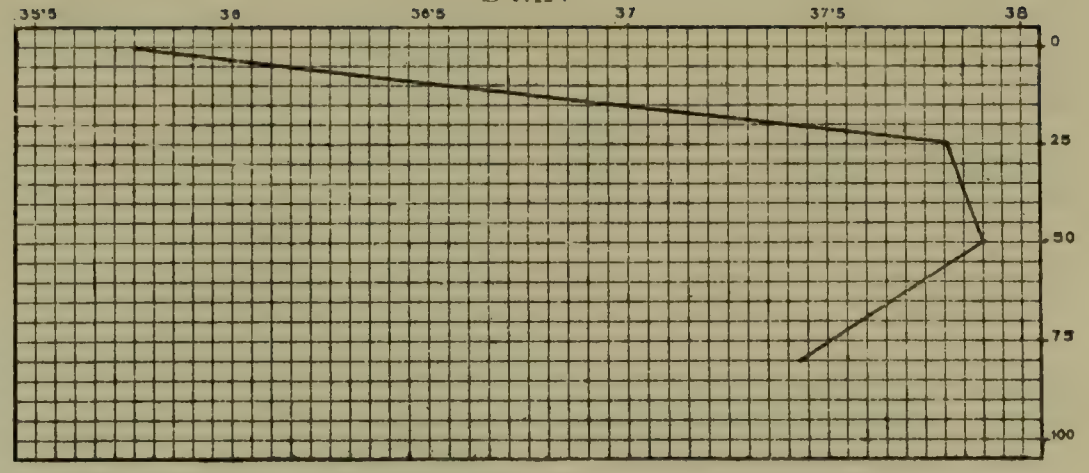
St. XVI



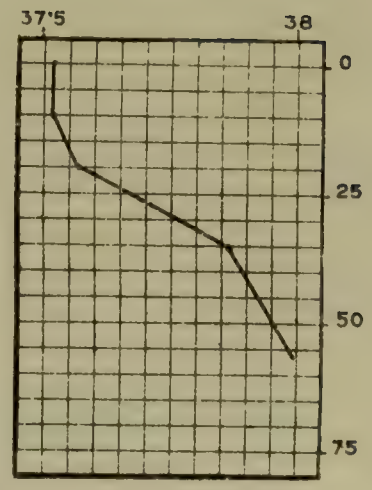
St. XVIII



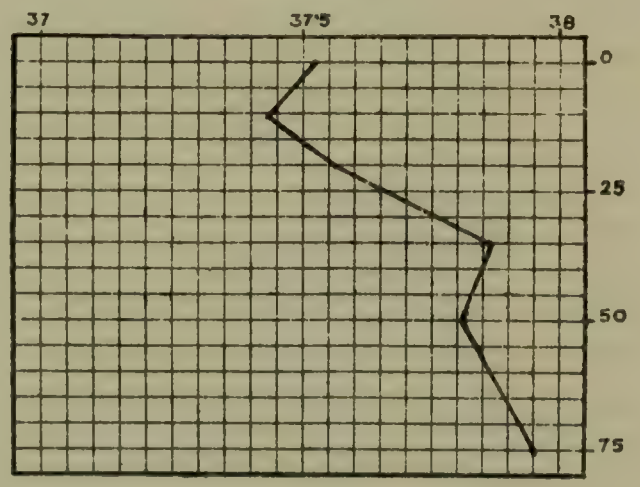
St.XV



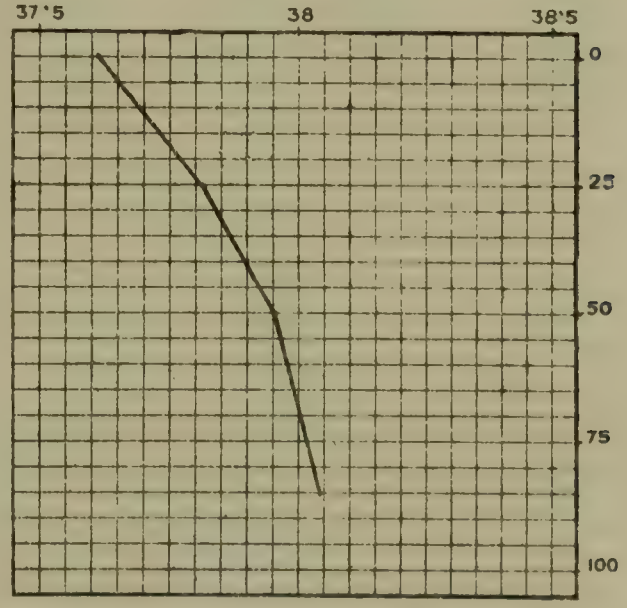
St.XIX



St.XVII



St.XX



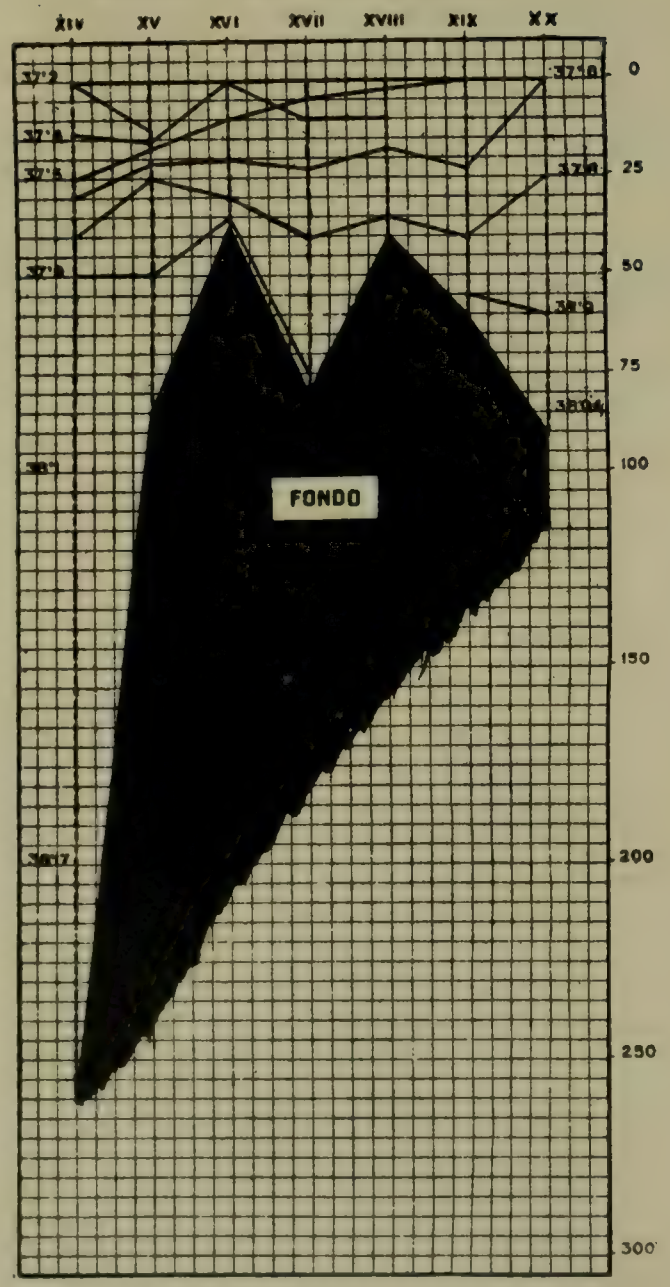
Observando los valores de F, vemos que unos alcanzan valores de centésimas y otros de milésimas, y si los agrupamos, según se trate de partes ascendentes o descendentes de las gráficas, obtendremos la siguiente tabla:

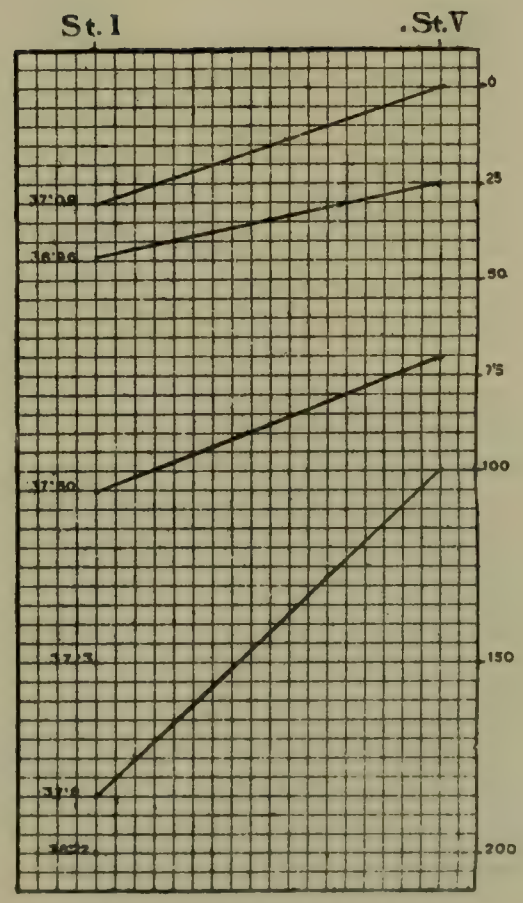
St.	Descendente.	Ascendente.	
I.	0,006	0,019	
	0,007	0,018	
II.	0,007	»	
	0,013	0,018	
III.	0,008	0,017	
V.	0,005	0,032	
VI.	»	0,016	
VII.	»	0,026	(hasta 100 mts. 0,0036).
VIII.	»	0,005	
IX.	»	0,027	
X.	»	0,012	
XII.	0,002	0,02	
XIII.	»	0,023	
XIV.	»	0,014	
XV.	0,015	»	
XVII.	0,009	0,017	
	0,003	0,005	
XVIII.	0,013	0,029	
XX.	»	0,006	

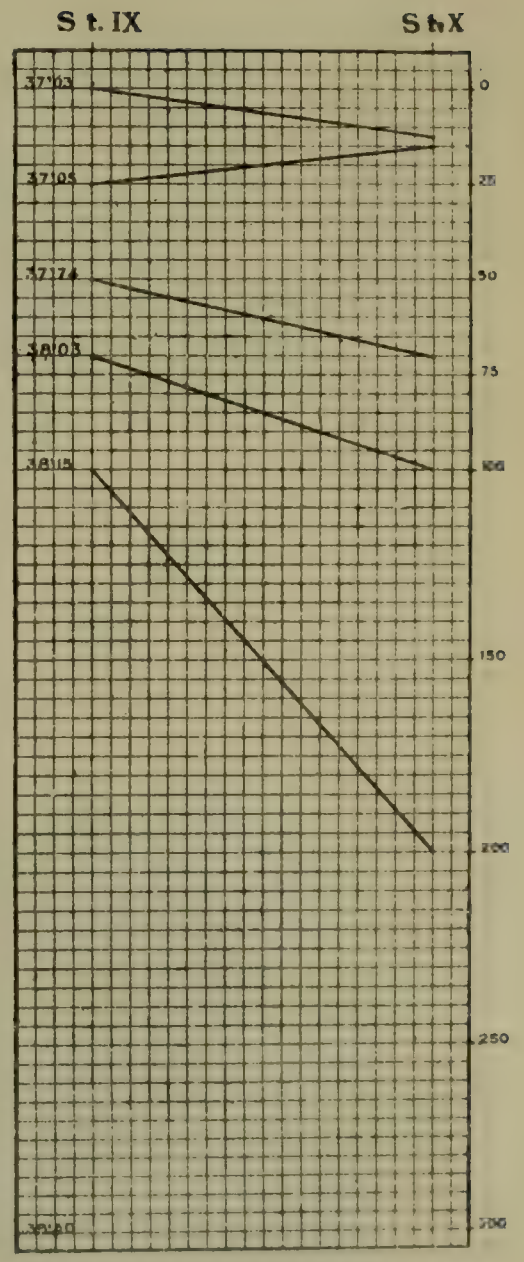
Excepto en contados casos hay bastante regularidad en los valores de F, tanto en la parte ascendente de las gráficas como en las descendentes, y aun algunos de los valores discordantes podrían tal vez en ulteriores investigaciones encontrar explicación adecuada.

He trazado también algunas gráficas de isosalinidad entre diferentes estaciones, y de ellas debo hacer mención de las que unen estaciones costeras con estaciones de Baleares. Si tomamos en éstas la St. XIII y la unimos con la XIV o con la XIX, vemos que, sobre todo en la parte superficial, las líneas de isosalinidad son horizontales o presentan muy poca inclinación; nótase, sin embargo, en general, una mayor salinidad en Baleares que en las costas levantinas de la Península; parece que existe una distribución de salinidad bastante uniforme en esta región del Mediterráneo. Si comparamos las mismas estaciones costeras con las Sts. I y V (región de mínima salinidad a cierta profundidad), entonces observamos que las líneas de isosalinidad presentan una gran inclinación, siendo las primeras Sts. las que tienen salinidad mayor; este cambio puede bien ser debido al régimen especial de distribucióu de salinidad que presentan las aguas entre Mallorca e Ibiza.

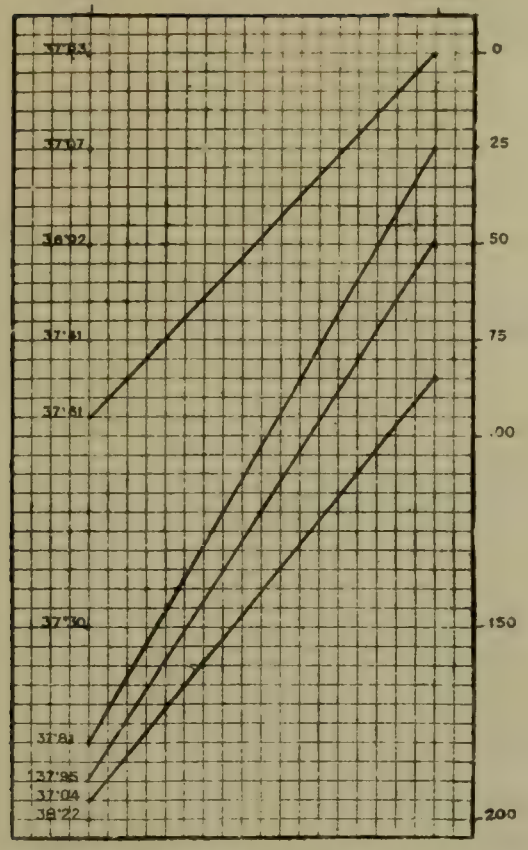
Curvas de isosalinidad



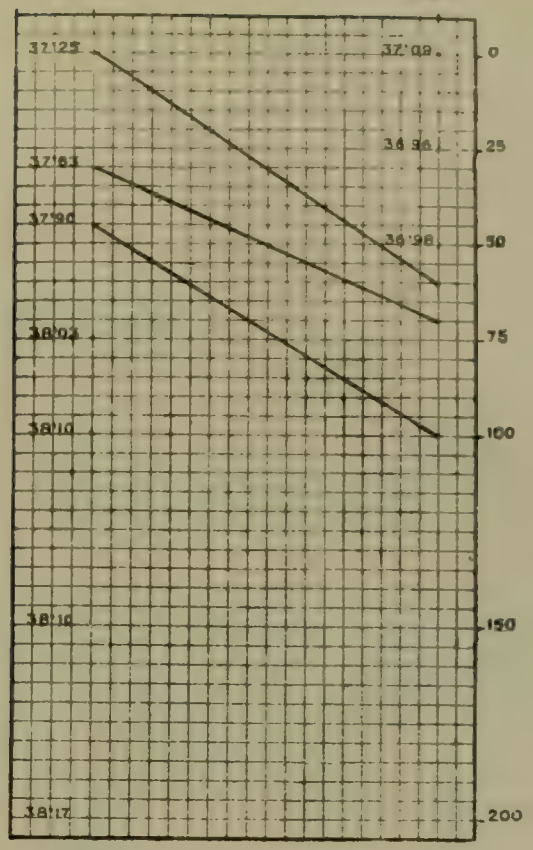




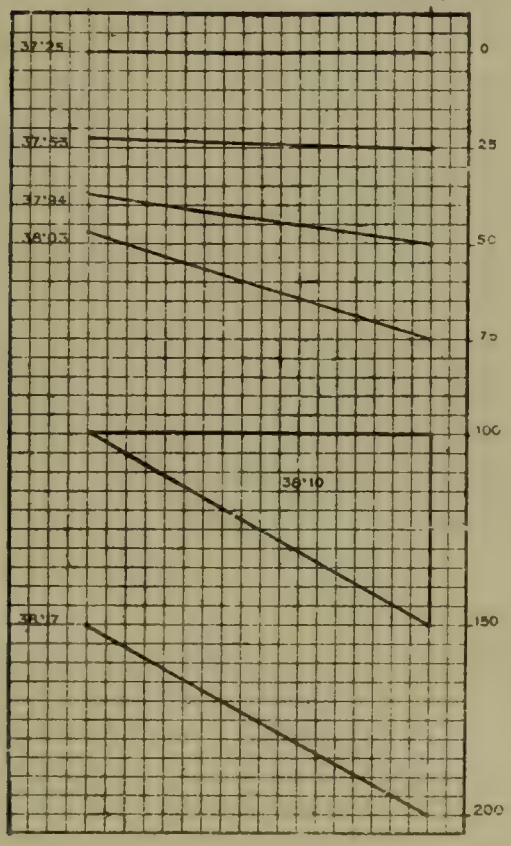
St. I St.XX



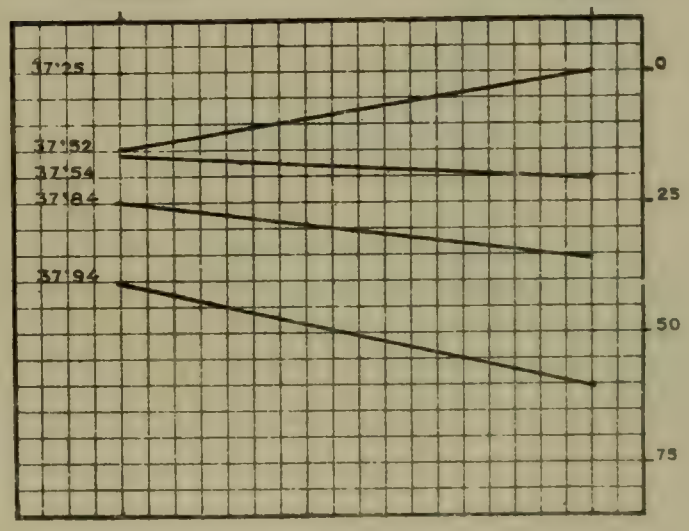
S t. XIV S t.V



S t XIII S t XIV



St.XIII St.XIX

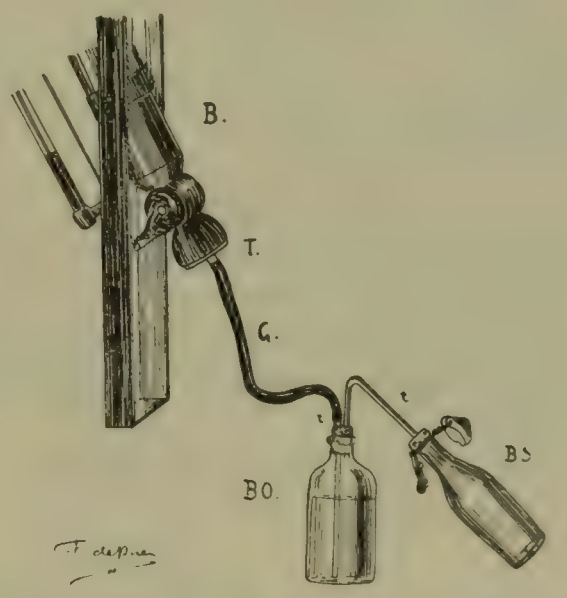


Determinación del Oxígeno

El procedimiento empleado para la dosificación del Oxígeno ha sido el de L. W. Winkler. Su fundamento es la fijación del oxígeno disuelto por medio del hidrato manganaso, y su valoración por vía iodométrica.

Cuando se trata de recoger aguas superficiales, la operación no ofrece dificultad alguna; si se trata de aguas profundas, hay que tener especial cuidado en que no se pongan en contacto con el aire, pues inmediatamente se establece un cambio de gases y la proporción de oxígeno disuelto varía. La disposición que en estos casos hemos adoptado es la siguiente:

A la boca de la botella Richard se adapta a rosca un tapón de metal, que en su centro lleva un tubo corto de la misma sustancia, terminado en forma de bellota. El frasco donde se ha de recoger el agua para determinar el O disuelto es de unos 150 c. c., de tapón esmerilado, que cierre perfectamente, y que no sea cóncavo ni tenga oquedades en la parte inferior. Al frasco se adapta un tapón de caucho con dos tubos de vidrio: uno, recto, que llega hasta el fondo del frasco y sobresale unos ocho o diez centímetros por encima del tapón, su extremidad superior termina también en forma de bellota; el otro, está enrasando con la cara inferior del tapón; está doblado en ángulo agudo, y su rama libre es de unos 15 cms. El frasco y la botella Richard se unen mediante un tubo de goma, de longitud conveniente para que la operación pueda verificarse con comodidad.



B. Botella Richard; T. Tapón de metal a rosca, con tubo de metal; G. Tubo de goma; t. Tubos de vidrio; BO. Botella para Oxígeno; BS. Botella para salinidad.

Dispuesto el aparato, se abre la botella; el agua llega a la parte inferior del frasco, y va desalojando el aire y luego sale por el tubo acodado; esta agua se recoge para la determinación de la salinidad. Cuando ya se han recogido 150 c. c. ó 200 c. c. de agua, la que queda en el frasco ya no ha estado en contacto con el aire; se cierra la botella Richard, teniendo mucho cuidado de que no pase toda el agua de la botella, sino que quede en ella cierta cantidad, que es la que habrá estado en contacto con el aire durante el vaciado de la misma.

Llena la botella, se destapa y se introducen los reactivos mediante pipetas de tubo largo

y estrecho. Primero, se añade 2 c. c. de solución de ioduro potásico alcalina, teniendo cuidado de introducir la punta de la pipeta hasta el fondo del frasco; después, poniendo el extremo de la pipeta solamente en la parte media del frasco, se agrega 1 c. c. de solución de sal manganosa. Se forma inmediatamente algo de precipitado y hay que tener gran cuidado de que al sacar la pipeta no arrastre alguna partícula de hidrato manganoso, que luego queda en la superficie del agua, o que se forme en la misma superficie, pues absorbe oxígeno del aire y falsea los resultados. Se cierra el frasco con su tapón esmerilado, cuidando de que no quede nada de aire en su interior, y se agita; los reactivos se ponen en contacto, y un abundante precipitado se forma. Las reacciones que tienen lugar, son:

$$Mn\ Cl_2 + 2KOH = 2KCl + Mn\ (OH)_2$$
$$2Mn\ (OH)_2 + O_2 = 2Mn\ O_3\ H$$

Lo más sencillo, es llevar una serie de pipetas y emplear una de 2 c. c. y otra de 1 c. c. en cada ensayo; sin embargo, limpiándolas bien, una para cada reactivo basta. Deben lavarse con gran cuidado con ácido clorhídrico concentrado y luego con agua.

La valoración no se hace a bordo, sino que es operación que luego se verifica en los laboratorios. Para conservar las botellas, cuyo tapón se ha sujetado fuertemente con un muelle de alambre o con bramante, se introducen en agua del mar para evitar que, al contraerse por disminución de temperatura, entre aire en el frasco.

Para dosar el oxígeno fijado por medio del hidrato manganoso, se espera que el precipitado esté reunido en el fondo del frasco; se destapa éste, y se añaden 5 c. c. de ácido clorhídrico al 33 %, de modo que el extremo inferior de la pipeta toque casi al precipitado. Se fija el tapón con las precauciones indicadas y se agita hasta que el precipitado se haya disuelto. El agua que se pierde al añadir el ácido clorhídrico no tiene valor, pues su oxígeno disuelto ya ha sido absorbido.

Las reacciones que se verifican son:

$$Mn\ O_3\ H_2 + 3H\ Cl = Mn\ Cl_2 + 3H_2\ O + Cl$$
$$KI + Cl = KCl + I$$

El líquido transparente, coloreado de amarillo por el iodo, se vierte en un Erlenmeyer de 350 c. c. y se determina el I por medio de una solución de Hiposulfito $^{N}/_{100}$; se añade la solución valorada hasta que el color del líquido casi ha desaparecido; se vierte algo del líquido casi decolorado en el frasco, se enjuaga con él y se vuelve al matraz; se agregan 2 c. c. de solución de almidón al 1 %, y se termina la valoración.

REACTIVOS.—*Solución de Cloruro manganoso*, preparada disolviendo 200 gr. de cloruro manganoso cristalizado en 500 c. c. de agua. Se agrega además 2 c. c. de ácido clorhídrico concentrado, para evitar la formación de algo de precipitado que pueda absorber oxígeno.

Solución alcalina de ioduro potásico.—Se prepara disolviendo 180 grs. de *sosa preparada con sodio* (la comercial contiene frecuentemente nitritos), en 350 c. c. de agua; después de fría la solución se vierte en un matraz aforado de 500 c. c., que contiene 10 grs. de ioduro potásico, y después de disolución, se completa el volumen.

Solución de ácido clorhídrico al 33 %.—Tres volúmenes de ácido concentrado y uno de agua.

Solución de hiposulfito sódico $^{N}/_{100}$.—Esta solución es inestable, y sólo se prepara la necesaria para el trabajo del día. Se toman 100 c. c. de solución de hiposulfito $^{N}/_{10}$, y se diluyen en un matraz aforado de 1000 c. c., con agua destilada hervida y enfriada fuera del contacto del aire. La solución $^{N}/_{10}$ debe guardarse en frascos completamente llenos. Su título se ha fijado con una solución de Dicromato potásico $^{N}/_{10}$.

El agua del mar y los reactivos no deben tener impurezas que separen I. El ácido nitroso del agua del mar es despreciable. Los reactivos deben ensayarse por separado; no han de libertar nada de I, al tratarlos por una solución ácida de ioduro potásico. El ioduro estará exento de iodato; la sal manganosa, de sal férrica; la solución alcalina, de nitritos y sulfitos; el ácido clorhídrico, de cloro. El ensayo se hace tomando cinco veces la cantidad de reactivo que se emplea en cada determinación, diluídos en 150 c. c. de agua y empleando como indicador el engrudo de almidón.

Cálculo del análisis.—Según las ecuaciones químicas antes escritas,

1 átomo de oxígeno = 16 deja en libertad 2 átomos de I = 253,8;

por otra parte,

1 c. c. de Hiposulfito $^{N}/_{100}$ equivale a 0,001269 grs. de I;

luego

1 c. c. » » » 0,00008 grs. de O.

Con estos datos fácil es calcular el O disuelto en 1000 c. c. de agua.
El O no se da en peso, sino en volumen, a 0° y 760 mm.
1000 c. c. de O a 0° y 760 mm. pesan 1,43 grs.; luego

1 c. c. de hiposulfito $^{N}/_{100}$ equivaldrá a 0,0559 c. c. de O.

La solución de hiposulfito en general no es exactamente $^{N}/_{100}$; si en la valoración se han gastado n c. c. de este hiposulfito, para obtener los que se hubieran gastado de una solución exactamente $^{N}/_{100}$, basta multiplicar n c. c. por el factor de normalidad p.

La capacidad del frasco debe obtenerse por pesada. Si esta capacidad es V, ya tenemos todos los datos para el cálculo del O por litro.

n c. c. $\times p \times 0{,}0559$ = Oxígeno en volumen a O° y 760 mm. que contiene V c. c. de agua analizada.

$$\frac{\text{V c. c.}}{np \times 0{,}0559} = \frac{1000}{x}$$

$$\text{Oxígeno en volumen a O° y 760 mm. por litro de agua} = 55{,}9\,\frac{n \times p}{\text{V}}$$

$$\text{o Log. O en 1000 c. c.} = \text{Log. } 55{,}9 + \text{Log. } n + \text{Log. } p - \text{Log. V.}$$

También es frecuente determinar O', y la relación $\frac{\text{O}}{\text{O'}}$; O' es el volumen de oxígeno a O° y 76 mm. que saturaría un litro de agua del mar, a la temperatura que tenía al tomar la nuestra.

Para el cálculo de O' se emplea la fórmula

$$\text{O'} = 10{,}062 - 0{,}2822\,t - 0{,}006144\,t^2 - 0{,}000061\,t^3 - 0{,}1073\,\text{Cl} + 0{,}003587\,t\,\text{Cl} - 0{,}000055\,t^2\,\text{Cl}.$$

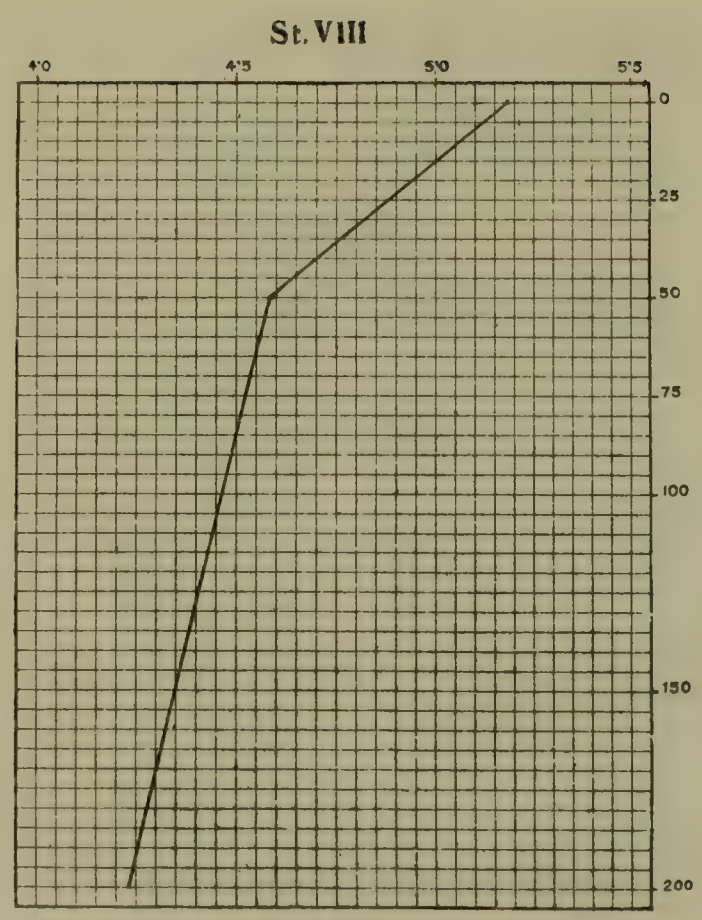
Hay tablas para valores de O'; en ellas t varía entre O° y 25°; y Cl entre O y 20 ‰. Estas tablas no son aplicables a los trabajos en el Mediterráneo; la salinidad es superior a 20 ‰, y la temperatura es en verano superior a 25°.

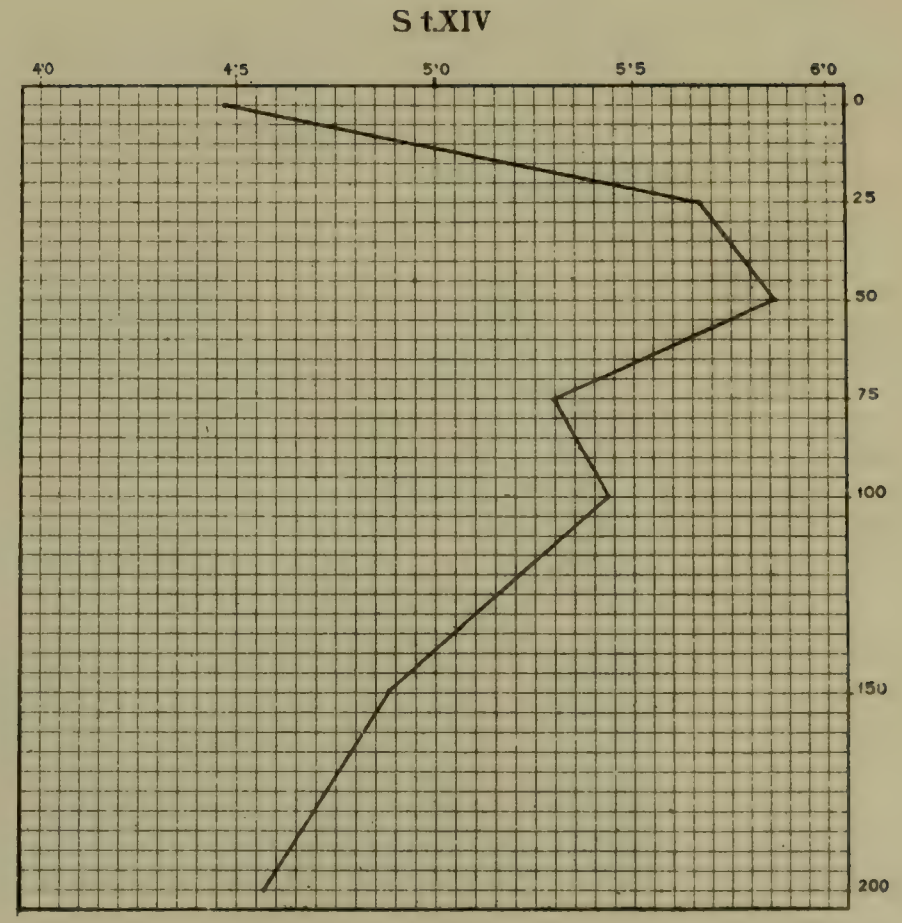
Solamente se han hecho determinaciones de O en la campaña de 1915. El número de muestras analizadas ha sido muy escaso, pues debido a las malas condiciones en que tuvo que operarse y a las dificultades que se presentaron para la conservación y transporte de las muestras, la mayor parte de ellas llegaron en malas condiciones al laboratorio, siendo necesario desecharlas.

Los números obtenidos por los análisis son los siguientes:

Campaña Oceanográfica de 1915

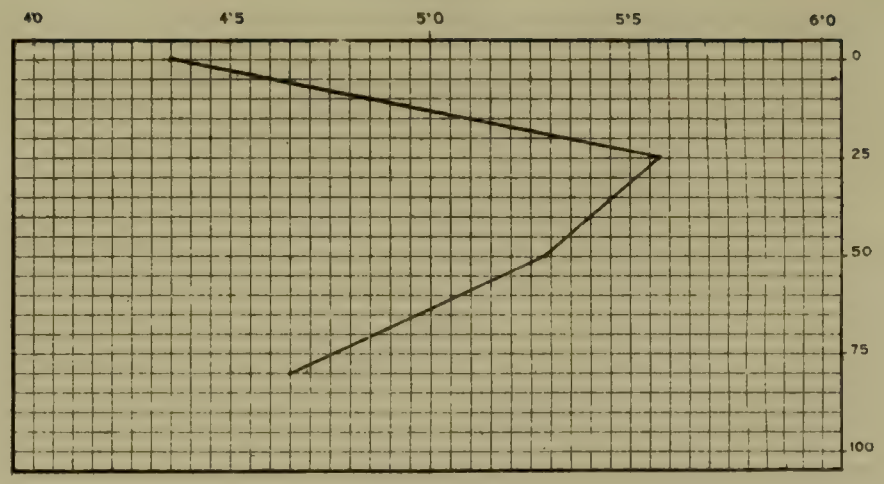
ESTACIÓN — Número.	OPERACIÓN — Número.	FECHA	HORA	Profundidad en metros.	Temperatura del agua.	Oxígeno c. c. ³ por litro.
St. VIII	162	25 Junio.	11 h. 30'	50	12° 5	4'59
—	163	—	14 h.	200	12° 8	4'29
—	165	—	14 h. 45'	Superficie.	16° 3	5'18
St. IX	169	26 Junio.	11 h.	Superficie.	18° 5	5'65
—	170	—	11 h. 35'	25	13° 8	4'64
—	171	—	11 h. 50'	50	13° 2	4'35
—	173	—	13 h. 15'	100	12° 7	4'55
—	174	—	14 h. 40'	150	12° 4	4'69
—	176	—	13 h. 55'	300	12° 5	4'46
	183	28 Junio.	14 h.	Superficie.	18° 6	5'71
St. XIII	257	26 Julio.	16 h. 55'	25	17° 8	5'87
	281	31 Julio.	11 h.	Superficie.	24° 5	5'03
St. XIV	295	10 Agosto.	14 h. 49'	200	13°	4'57
—	296	—	15 h. 10'	150	13°	4'88
—	297	—	15 h. 25'	100	13° 1	5'43
—	298	—	15 h. 36'	75	13° 4	5'30
—	299	—	15 h. 53'	50	14° 8	5'87
—	300	—	16 h. 5'	25	21°	5'67
—	301	—	16 h. 45'	Superficie.	27°	4'47
St. XV	305	11 Agosto.	11 h. 15'	80	13° 3	4'65
—	306	—	11 h. 25'	50	14°	5'28
—	307	—	11 h. 37'	25	16° 8	5'57
	308	—	11 h. 30'	Superficie.	27° 3	4'35
St. XVI	311	—	13 h. 18'	20	18°	3'60
—	312	—	13 h. 26'	10	22° 9	4'47
St. XVII	315	—	14 h. 21'	75	12° 7	4'13
—	316	—	14 h. 32'	50	13° 6	5'34
—	317	—	14 h. 41'	35	16° 4	5'56
—	318	—	14 h. 50'	20	20° 2	4'87
—	320	—	14 h. 50'	Superficie.	27° 2	4'08
St. XVIII	323	12 Agosto.	11 h. 3'	35	16° 3	4'25
—	324	—	11 h. 30'	20	19°	5'48
—	326	—	11 h. 25'	Superficie.	27°	3'80
St. XIX	329	—	14 h. 40'	56	15° 6	5'27
—	330	—	14 h. 52'	35	18° 5	5'85
—	331	—	15 h. 6'	20	21° 3	4'52
—	332	—	15 h. 15'	10	24° 9	4'05
—	333	—	15 h.	Superficie.	27° 6	4'15
St. XX	340	13 Agosto.	14 h. 45'	85	14° 8	4'90
—	341	—	14 h. 56'	50	16° 3	5'26
—	342	—	15 h. 7'	25	20°	5'12
—	343	—	15 h.	Superficie.	27° 5	4'10
	347	17 Agosto.	14 h.	Superficie.	28°	3'30
	353	19 Agosto.	13 h.	Superficie.	27° 3	4'36
	358	21 Agosto.	11 h.	Superficie.	27° 5	4'53
	362	—	13 h.	Superficie.	27° 5	4'48
	368	—	15 h. 15'	Superficie.	27° 8	4'45
	375	—	17 h.	Superficie.	27° 2	4'53
	386	22 Agosto.	14 h.	Superficie.	27° 2	4'55
	393	—	16 h.	Superficie.	27° 2	5'42
	399	23 Agosto.	11 h.	Superficie.	26° 5	4'50
	403	—	13 h.	Superficie.	26° 8	3'84
	413	—	15 h.	Superficie.	26° 5	4'50
	421	—	17 h.	Superficie.	26° 5	4'40


St. VIII
4·0
4·5
5·0
5·5
0
25
50
75
100
150
200

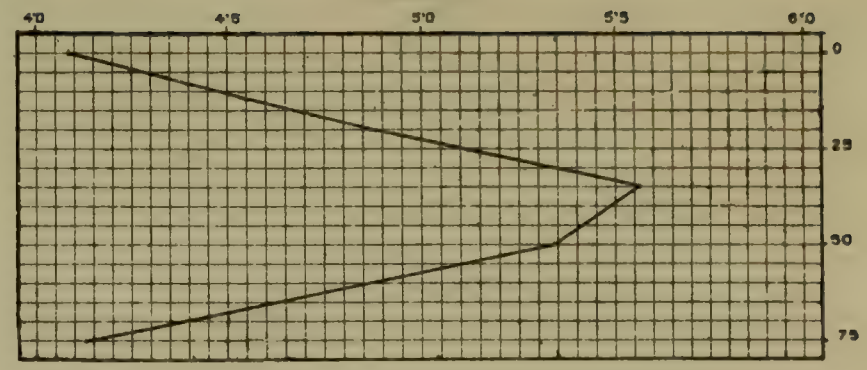

S t.XIV
4·0
4·5
5·0
5·5
6·0
0
25
50
75
100
150
200

St IX

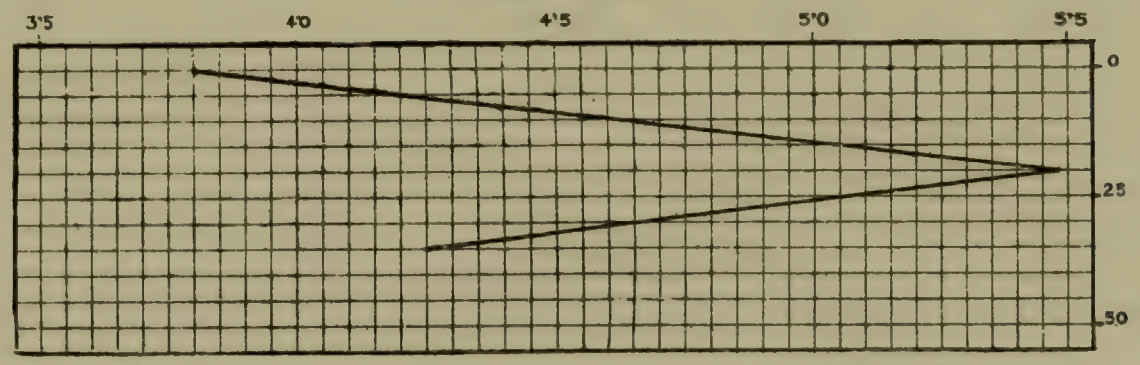
St. XV



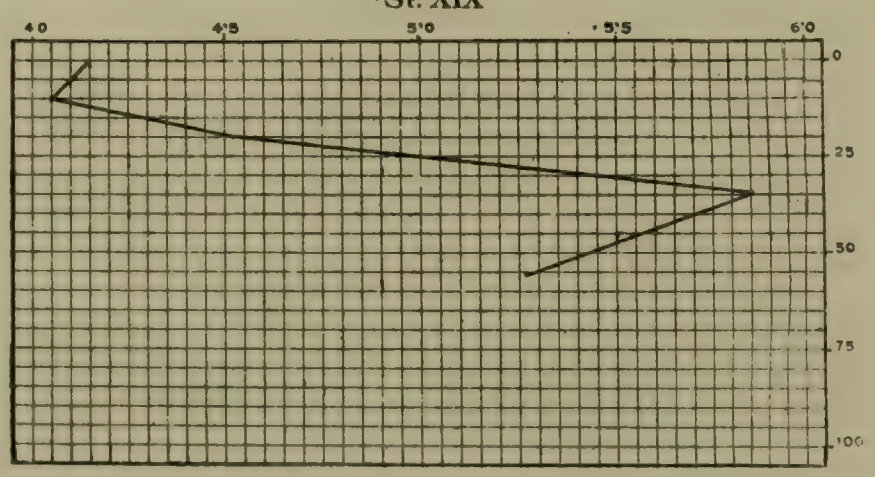
St. XVII



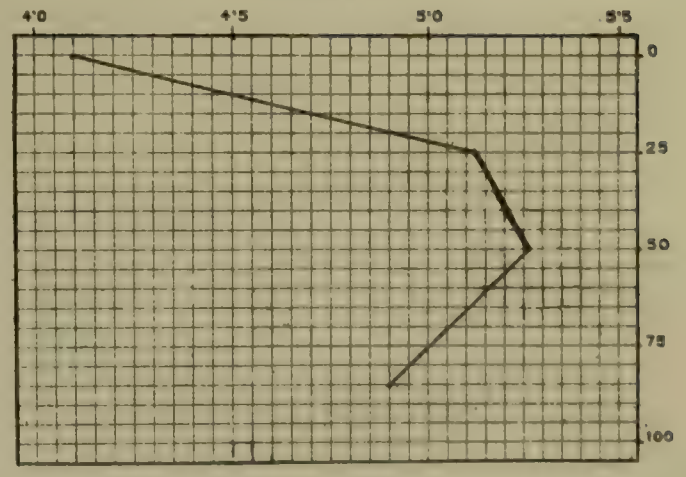
St. XVIII



St. XIX



St. XX



ARTES
GRÁFICAS
MATEU
ALCALÁ, 44
MADRID